

**FESTIGKEIT VON CHEMISCH
UNTERSCHIEDLICHEN GLASFASERN UND VON
DARAUS HERGESTELLTEN LAMINATEN**

von

Ulrich Karl Walter Neumann

Erlangen 1972



FESTIGKEIT VON CHEMISCH UNTERSCHIEDLICHEN GLASFASERN UND VON DARAUS HERGESTELLTEN LAMINATEN

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
Ulrich Karl Walter Neumann

Erlangen 1972



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 8. 2. 1972

Tag der Promotion: 21. 6. 1972

Dekan: Prof. Dr.-Ing. O. Molerus

Berichterstatter: Prof. Dr. H.J. Oel

Prof. Dr. B. Ilschner

Prof. Dr. H. Kaesche

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	Seite III
Verzeichnis der Abbildungen	IV
Verzeichnis der Tafeln	V
1. Einleitung	1
2. Festigkeitsmessungen an glasfaserverstärkten Kunststoffen	3
2.1. Prüfkörperentwicklung und Erläuterung der mechanischen Eigenschaften des Körpers	4
2.1.1. Eigenschaften des Ringes	6
2.2. Komponenten und Herstellung des Ringes	9
2.3. Messungen an den Prüfringen	17
2.4. Erste Interpretation der Meßergebnisse	23
3. Vielfaserproben	27
3.1. Probenentwicklung	28
3.2. Mathematischer Ansatz zur Auswertung der Zerreißdiagramme	31
3.3. Auswertung der Meßkurven	37
3.4. Meßergebnisse	40
4. Vergleich der Faserfestigkeiten im reinen Zustand und im GFK	57
5. Aufbau oberflächennaher Schichten der Glasfaser	66
5.1. Durchführung der Ätzversuche	68
5.2. Ergebnisse der Ätzversuche	69
5.3. Modell der oberflächennahen Schichten	80
6. Diskussion der Ergebnisse	86
6.1. Erläuterung der GFK-Festigkeiten	86
6.2. Erläuterungen zur Methode der Vielfaserprobe	89
6.3. Glasfaserfestigkeit	89
6.4. Chemische Separation	90
Anhang	92
Literaturverzeichnis	99

Zusammenfassung

Das vorgegebene Ziel der Arbeit war es, Kenntnisse über die wirksamen Glasfaserfestigkeiten in GFK und über die Festigkeiten der nackten Glasfasern zu gewinnen.

Verschiedene Gläser werden zu Glasfasern versponnen. Deren Festigkeiten werden im Verbundwerkstoff GFK und in reinen Vielfaserproben untersucht. Für beide Untersuchungsmethoden werden neue spezifische Prüfkörper entwickelt. Die an ihnen gewonnenen Meßergebnisse werden interpretiert.

Erstaunliche Festigkeitsunterschiede in den GFK-Festigkeiten weisen auf die Bedeutung der Schichten zwischen der gleichbleibenden Harzmatrix und dem gleichbleibenden Glasfaserkern hin. Es folgt eine Untersuchung der oberflächennahen Schichten der Glasfasern. Aus dem Chemismus dieser Schichten kann auf das Verhalten der Glasfasern gegen Wasser geschlossen werden. Es gelingt eine verbesserte Interpretation der gemessenen GFK-Festigkeiten.

Verzeichnis der Abbildungen

- 2.1. Ring in der Zugprüfmaschine (S. 59)
- 2.1.1. Federmodell eines Ringes in der Zugprüfmaschine
- 2.2. Wickelanordnung für die GFK-Ringe
- 2.3.1. Wirksame Glasfaserfestigkeiten von A-Glas in GFK
- 2.3.2. Wirksame Glasfaserfestigkeiten der Gläser A, IX und X
- 3.1.1. Skizze zur Erläuterung der a) "Mehr-" und b) "Einstrangschlaufe"
- 3.1.2. Skizze zur Herstellung einer uniaxialen Einstrangprobe
- 3.2. Skizze zur Entwicklung der mathematischen Beschreibung der Vielfaserprobe
- 3.3. Schematische Darstellung der Zerreißkurve im Kraft-Weg-Diagramm
- 3.4.1. bis 3.4.6. Entwicklung zur optimalen Synthetisierung der Zerreißkurve E IX 3 mit einem und zwei Festigkeitsniveaus
- 3.4.7. bis 3.4.9. und 3.4.12. Entwicklung zur optimalen Synthetisierung der Zerreißkurve E IX 3 mit drei Festigkeitsniveaus
- 3.4.10. bis 3.4.20. (s. Anhang)
Optimale Synthetisierungen mehrerer Zerreißkurven der Gläser A, IX und X durch zwei oder drei Festigkeitsniveaus
- 3.4.21. Lage der Festigkeitsniveaus der Gläser A, IX und X auf der Bruchspannungsachse, festgestellt für zwei bzw. drei Niveaus
- 4. Bruchbilder zweier GFK-Ringe, links ohne und rechts mit Delamination
- 5.1.1. Abgeätzte Glasfaser im Rasterelektronenmikroskop (s. Anhang)
- 5.1.2. Abgeätzte Glasfasern im Elektronenmikroskop (s. Anhang)
- 5.1.3. Ausgelaugte Glasfasern im Elektronenmikroskop (s. Anhang)

- 5.2.1. Mengenabtragung von A-Glasgries durch Flußsäureätzung
- 5.2.2. bis 5.2.5. Mengenabtragung von A-Glasfasern durch Flußsäureätzung
- 5.3.1. Modell der oberflächennahen Schichten
- 5.3.2. Ausschnittsweise schematische Darstellung des randlichen Scherspannungsfeldes durch Geschwindigkeitsunterschiede des Glasstromes in der Zwiebel

Tafeln

- 1 Chemische Zusammensetzung der erschmolzenen Gläser und des E-Glases
- 2 Wirksame Glasfaserfestigkeit
- 3 Parametervariation zur optimalen Synthetisierung der Zerreißkurve E IX 3
- 4 Parametervariation zur optimalen Synthetisierung der Zerreißkurven mehrerer Vielfaserproben aus den Gläsern A, IX und X
- 5 Festgestellte Parameterwerte mehrerer Zerreißkurven der vielfaserproben aus den Gläsern A, IX und X
- 6 Vergleich der Faserfestigkeiten (kp/mm^2) in GFK und im reinen Zustand



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548612_0036

1. EINLEITUNG

Ein Verbundwerkstoff zeichnet sich durch die innige Verbindung zweier oder mehrerer Komponenten aus. Glasfaserverstärkter Kunststoff (GFK) stellt heute eine nach der Menge rasch wachsende junge Gruppe der Verbundwerkstoffe dar. Es wurde eine Vielzahl von Arbeiten über diesen Werkstoff veröffentlicht, die verschiedene Gesichtspunkte erläutern, wie z. B. die Herstellung, die Eigenschaften (KOSSIRA (1)), konstruktive Möglichkeiten oder die Festigkeitstheorie (PUCK (2),(3); FÖRSTER (4)).

Die vorliegende Arbeit betont die werkstoffliche Seite. GFK besteht aus drei Komponenten: Kunststoff, Schlichte und Glasfaser. Hier werden insbesondere die Glasfaser und deren Eigenschaften berücksichtigt. Dabei ist zwischen den Eigenschaften der Faser als solcher und der Faser im Verbundsystem zu unterscheiden. Alle Eigenschaften, z. B. Benetzbarkeit oder Festigkeit, sind im Rahmen der Behandlung der Faser und des Werkstoffes zu sehen.

Festigkeitsmessungen an GFK-Prüfkörpern ergeben als entscheidende Schwachstelle die Grenzfläche Kunststoff - Glas, insbesondere bei scherender Beanspruchung, die bei komplizierter geformten Werkstücken häufig auftritt. Die mecha-

nische Festigkeit der Grenzfläche wird durch die Grenzflächenhaftung bestimmt. Diese Größe wird in der Regel als vorgegeben betrachtet. Die beginnende Delamination - also das Versagen der Grenzflächenhaftung - wird in der Literatur als "Knistergrenze" bezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit werden dementsprechend auch zum Problem der Grenzflächenhaftung Aussagen gemacht. Schließlich wird das Problem der Alterung behandelt, jedoch nicht als Schädigung der Kunststoffmatrix. Vielmehr wird Alterung als Schädigung des tragenden Elementes der GFK, der Glasfaser, untersucht. Der Festigkeitsverlust von der frischen bis zur gealterten Faser läßt sich feststellen.

2. FESTIGKEITSMESSUNGEN AN GLASFASERVERSTÄRKTEN KUNSTSTOFFEN

GFK zeichnet sich durch hohe absolute und besonders durch hohe gewichtsbezogene Festigkeit aus. Um den Einfluß der verschiedenen zusammengebrachten Komponenten - des Kunststoffes, der Schlichte und des Glases - erfassen zu können, wurden die verschiedensten Prüfkörper für die jeweiligen Untersuchungen, wie den Schlag-, Schäl-, Biege-, Druck-, Berstdruck- und Zugversuch entwickelt. Der Zugversuch ist geeignet, Aussagen über die Festigkeit der Glasfasern im GFK zu machen.

Die Glasfasern liegen dabei in Richtung der aufgebrachten Last. Um dies zu erreichen, verwendet man bei technischen Vorgängen endlose Fasern in Strängen von mehreren tausend Elementarfasern, sogenannten Rovings. Prinzipiell genügten auch Fasern endlicher Länge (SCHUSTER(5); KOSSIRA (1)); die Anforderungen einer rationellen technischen Fertigung stehen dem entgegen. Sind in einem GFK hauptsächlich Rovings verarbeitet, bezeichnet man ihn als Laminat.

Im Folgenden wird ausschließlich der Zugversuch an unidirektionalen Laminaten zur Beurteilung der mechanischen Kurzzeitfestigkeit von GFK herangezogen, wobei Alterungen und Relaxationen weitgehend ausscheiden (6) bis (9).

2.1. Prüfkörperentwicklung und Erläuterung der mechanischen Eigenschaften des Körpers

KOSSIRA hat eine GFK-Prüfkörperentwicklung für den uniaxialen Zugversuch durchgeführt.

Die ersten Proben waren an den metallischen Normprüfstab mit den endständigen Gewinden angelehnt. Prüfkörper dieser Art waren ungeeignet, weil sie in der Einspannung der Zugprüfmaschine delaminierten, der Verbund Glas - Grenzschicht - Harz wird an der schwächsten Stelle, nämlich der Grenzschicht, zerstört.

Die Entwicklung wurde mit einem an den Enden durch Ösen gefaßten Rundstab fortgesetzt, jedoch spleißten die Ösen unter den enormen einzuleitenden Kräften auf. Schließlich wurde ein an den Enden keilförmig auslaufender Stab entwickelt, der in dieser Form gut in der Zerreißmaschine zu prüfen ist. Die Krafteinleitung gelingt ohne unvorhergesehenes Versagen des Körpers.

Nachteilig wirkt sich die Weichheit der hauptsächlich aus Harz bestehenden Keilenden aus; das notwendige Abfräsen der Flanken eines Prüfkörpers auf der eigentlichen Prüflänge kommt dem Charakter des Laminates nicht entgegen. Fasern werden an den Flanken freigelegt, so daß am Körper außer der Kerbwirkung die Delamination durch

offengelegte Grenzflächen Glas - Harz begünstigt wird.

Um in einen Zugprüfkörper aus GFK-Laminat die hohen Kräfte, die den Bruch herbeiführen können, einleiten zu können, wurde in den USA der "NOL"-Ring entwickelt, der auch genormt wurde (ASTM). Sein Nachteil sind die beim Zerreißen auftretenden Biegemomente an den Kanten der Zerreißbacken. Vorteilhaft ist die rein mechanische Herstellung im Gegensatz zu den im Handauflegeverfahren hergestellten Proben von KOSSIRA (1).

Um den Nachteil der auftretenden Biegemomente zu vermeiden, wurde bei den vorliegenden Untersuchungen mit einem gestreckten Ring gearbeitet, so daß zwischen den endständigen Halbkreisen in der Art einer Stadionlaufbahn gerade Abschnitte verlaufen, Abbildung 2.1.

Ein bleibender Nachteil dieses Ringes sind die nicht gut definierten Kräfte in den Halbkreisen am Ende des Ringes, die auf den Zerreißbacken der Prüfmaschine aufliegen. Für die Auswertung der Zerreißversuche hat das zur Folge, daß solche Versuche nicht gewertet werden können, bei denen der Ring in der Krümmung zerreißt.

Nach der Gleichung für reibende Umschlingung $S \leq S_0 \cdot e^{\mu \cdot \alpha}$

tritt die maximale Zugkraft S nur im geraden Teil des Ringes auf, da an den Auflageflächen des Prüfkörpers auf der Zerreißbacke die Reibkräfte die Zugkraft mindern (S_0 Kraft im Scheitel des Ringes; α Umschlingungswinkel von maximal 90° ; μ Reibungszahl für ruhende Reibung). Ein so geformter Prüfkörper vereinigt in sich die Vorzüge des NOL-Ringes und umgeht die schädigenden Biegemomente.

2.1.1. Eigenschaften des Ringes

Die Leistungsfähigkeit eines Ringes wird durch seine Machart entscheidend beeinflusst. Vorversuche ergaben, daß die Fasern genügend straff in den Ring eingewickelt sein müssen, um eine Wellung der Faser im Harz zu vermeiden, wie sie von EHRENSTEIN (10) und HAFERKAMP (11) geschildert wird. In diesem Fall zeigen die Schreiberdiagramme zu den Zerreißversuchen im Kraft-Dehnungsdiagramm zunächst einen flachen Anstieg der Zerreißkurve, der allmählich in einen steileren Anstieg übergeht. Im ersten Fall wird praktisch der E-Modul des Harzes gemessen, und erst mit wachsender Last und Dehnung beginnen die Fasern zu tragen, so daß deren E-Modul, beziehungsweise der E-Modul des GFK, erst im zweiten Teil der Kurve abzulesen ist.

Ein ähnlicher Effekt tritt auf, wenn zur Ringherstellung dicke Rovings verwendet werden. Sie haben die Eigenschaft, sich im Ring unter Last zu "setzen". Dabei werden die Fasern der äußeren Lagen des Ringes unter Last in das weichere Harz der inneren Lagen des Ringes gedrückt. Da dieser Vorgang in bestimmten Grenzen irreversibel ist, kann man hier von "Hochtrainieren" sprechen. Hochtrainieren ist so zu verstehen, daß der Ring nach mehrmaligem Vorbelasten in der Lage ist, bei relativ kleineren Dehnungen größere Kräfte aufzunehmen als im ursprünglichen Zustand.

Gute Ergebnisse wurden mit dünnwandigen und gleichzeitig mit aus sehr dünnen Rovings gewickelten Ringen erzielt. Die Güte eines Ringes ist leicht am Kraft - Dehnungs - Diagramm abzulesen. Die Steigung der Zerreißkurve ist vom Belastungsbeginn bis zum Bruch nahezu unverändert.

Im Gegensatz zu den von KOSSIRA entwickelten uniaxialen Prüfkörpern liegt hier ein biaxialer Körper vor, ein Ausfluß der speziellen Eigenschaften von GFK.

Ein solcher biaxialer Körper stellt im Zugversuch einen "weichen" Versuchsaufbau dar, wie dies auch bei allen anderen Zug- und Berstdruckversuchen an GFK der Fall ist.

Die Eigenbruchdehnung von GFK liegt bei 2 %. Da ein GFK-

Prüfkörper eine beträchtliche Länge aufweist, wie aus den obigen Schilderungen folgt, und ein extrem kurzer Körper, in den die hohen Kräfte einzuleiten sind, voraussichtlich nicht herzustellen ist, treten beträchtliche Federwege auf. Diese "Weichheit" wird bei der Prüfung meist noch durch die "Weichheit" der Prüfmaschine vergrößert. Immerhin treten bei einem Glasfaserquerschnitt von nur drei Quadratmillimetern Kräfte bis zu 1000 kp auf.

Das in Abbildung 2.1.1. dargestellte Federmodell soll zur Erläuterung des weichen Versuchsaufbaues unter Last herangezogen werden. Im Moment des ersten Teilbruches entsteht an der Bruchstelle eine schwächere Feder, die mit den bisherigen "stärkeren" Federn in Reihe liegt.

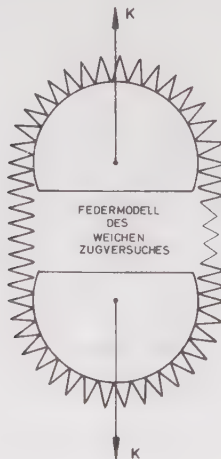


Abb. 2.1.1.: Federmodell eines Ringes in der Zugprüfmaschine

Die starken Federn ziehen sich nun zusammen und zerreißen die an der ersten Bruchstelle liegende weiche Feder. Der beschriebene Vorgang stellt einen plötzlichen, katastrophalen Bruch dar. Grundsätzlich mißt man auf diese Weise die niedrigste mögliche Festigkeit.

Um mögliche größere Festigkeiten zu erfassen, ist es wünschenswert, einen "harten" Versuchsaufbau zu verifizieren, bei dem eine wegfremde Kraftmessung angestrebt wird. Tritt bei einem solchen Versuch ein erster Teilbruch der Probe ein, ist eine höhere Belastung des verbliebenen Stranges möglich. Der harte Versuchsaufbau kann bei GFK-Laminaten Aussagen über die Gleichmäßigkeit des Stückes liefern.

2.2. Komponenten und Herstellung des Ringes

Die Matrix der hergestellten Ringe wird von einem handelsüblichen Epoxidharz gebildet, das in allen Versuchen unter gleichen Bedingungen verwendet wurde. PUCK (3) erläutert in seiner festigkeitstheoretischen Arbeit, daß schmale Harzbrücken zwischen zwei Fasern unter Belastung des GFK-Stückes weit überdurchschnittlich gedehnt werden können. Er führt den Begriff der "Dehnungsvergrößerung" ein. Um eine Dehnungsvergrößerung ohne gleichzeitige Delamination zu ermöglichen, wird dem handelsüblichen

Epoxidharz ein Flexibilisator zugesetzt, der das an sich recht spröde ausgehärtete Harz dehnungsfähiger gestaltet.

Als Schlichte diente ein epoxifunktionelles Organosiloxan. Es wurde in zweierlei Form benutzt: im reinen Zustand wasserfrei und als Emulsion mit 67 % Wasser, 3 % Emulgator und 30 % des reinen Siloxans.

Veröffentlichte Arbeiten, die sich mit GFK beschäftigen, verwenden, abgesehen von sehr wenigen Ausnahmen, Faserprodukte aus E-Glas. Die Bezeichnung E-Glas bedeutet, daß ein Glas mit günstigen elektrischen Eigenschaften vorliegt (das bedeutet z. B. geringer Alkaligehalt, niedriger Verlustwinkel). E-Glas wurde in erster Linie nicht auf die Verwendung im GFK zugeschnitten, was auch die spätere Entwicklung z. B. des HM-(High Modulus) Glases bestätigt. E-Glas ist zwar das am häufigsten verwendete Glas für GFK, wurde aber nicht für diesen Zweck entwickelt und ist daher nicht optimal.

Deshalb wurden verschiedene Gläser zu Fasern verarbeitet. In Tafel 1 sind die Gläser zusammengestellt. Vergleichsweise enthält die Tafel auch das industrielle E-Glas.

Tafel 1 Chemische Zusammensetzung der erschmolzenen Gläser und E-Glas

Glas	A	IX	X	E
Oxid	(Analyse)	(Synthese)	(Synthese)	(Literatur)
SiO ₂	71,6	56,5	56,5	54,5
R ₂ O ₃	1,2	15,5	15,5	15,5
B ₂ O ₃	-	8,5	8,5	8,5
CaO	6,4	17,0	19,5	19,5
Na ₂ O	15,5	2,5	-	<0,5
K ₂ O	0,2	-	-	-
MgO	4,6	-	-	-
SO ₃	0,5	-	-	-

A-Glas ist ein übliches Fensterglas. Die Gläser IX und X sind an das E-Glas angelehnt. Die prozentuale Zusammensetzung der Gläser wird im Einzelnen durch die Schmelzbarkeit des Gemenges geregelt. Leitlinien ergaben sich aus den Phasendiagrammen der Mehrstoffsysteme von SiO₂, CaO, Al₂O₃ und B₂O₃; Vorversuche mit mehreren Zusammensetzungen waren vor allem wegen der geringen Verspinnbarkeit nicht befriedigend. Die Gläser IX und X unterscheiden sich von E-Glas durch die geringere Komponentenzahl. Damit ist der Einfluß des einzelnen Oxides auf die Eigenschaften der Faser und des GFK besser zu erkennen. IX unterscheidet sich von X durch einen Gehalt von 2,5 Gewichtsprozent Na₂O; um diese 2,5 Gewichtsprozent wurde bei Glas X der CaO-Gehalt erhöht.

Durch die Auswahl der Gläser wird besonders der Einfluß des Dinatriumoxides auf die Glasfasereigenschaften und auf die GFK-Eigenschaften herausgestellt.

Die Glasfasern wurden nach dem Düsenziehverfahren hergestellt, das auch in der Literatur beschrieben ist (12), (13). Aus einem widerstandsbeheizten Platintiegel mit sieben Düsen werden die Fasern über eine Nase gezogen, die von der Schlichte überströmt wird, so daß die Fasern, bevor sie auf die Wickeltrommel gelangen, mit Schlichte bedeckt sind. Ein sogenannter Wender sorgt dafür, daß der dünne Faserstrang zu einer Einheit zusammengedrückt wird und die Stränge auf der Trommel in einem Winkel zueinander liegen. Beides ist für ein einfaches Abwickeln der Stränge notwendig.

Um etwa gleich lange Zwiebeln⁺ und vergleichbare Faserdurchmesser zu erhalten, mußten für jedes Glas besondere Betriebsbedingungen eingehalten werden. Voraussetzung ist, daß das Glas fertig erschmolzen und blasenfrei in den Tiegel eingelegt wird. Die Temperatur der Glasschmelze betrug während des Ziehens für A-Glas 1155°C, für Glas IX 1300°C und für Glas X 1330°C. Die Ziehge-

+

Als Zwiebel bezeichnet man den aus der Düse austretenden und sich bis zum Faserdurchmesser verjüngenden Glasstrom.

schwindigkeit beträgt für A-Glas 10, für Glas IX 15 und für Glas X 20 (m/s).

Die Temperaturen wurden über ein Thermoelement in der Schmelze und einen angekoppelten Regler geregelt. Da nur ca. fünf Prozent des Tiegelheizstromes durch den Regler geschaltet wurden, betrug die Temperaturschwankung nur ein Grad Celsius.

Die örtlichen Temperaturen im Tiegel schwanken erheblich, so daß zwischen den heißesten Stellen in der Schmelze von ca. 1400°C und dem Düsenaustritt bei ruhender Schmelze bis zu 300°C Differenz auftreten können.

Bei den genannten Bedingungen ergaben sich folgende "Normdurchmesser" (siehe unten) für die verschiedenen Gläser:

A-Glas	:	9,88 (μm)
Glas IX	:	10,68 (μm)
Glas X	:	12,50 (μm).

Auf Grund neuerer Literatur kann aus verschiedenen Durchmessern zwischen 5 und 50 (μm) nicht auf verschiedene Festigkeiten geschlossen werden (14),(15).

Zur Messung der Faserdurchmesser wurden zwei Techniken verwendet:

1. In Harz eingegossene Faserbündel wurden senkrecht zu ihrer Längsachse geschnitten und zu Dünnschliffen verarbeitet. Im Lichtmikroskop mit Interferenz-Phasenkontrast-Einstellung wurden die Faserquerschnitte sichtbar gemacht und fotografiert. Mit einem Zählgerät nach ENDTER wurden die Faserzahlen in den einzelnen Durchmesserklassen gezählt. (Fasern völlig gleichen Durchmessers lassen sich auf einer so kleinen Modellanlage z. B. wegen der schlecht einstellbaren Schmelzspiegelhöhe nicht herstellen.)

Die "Normquerschnitte" einer Glassorte errechnen sich aus

$$f = \frac{\sum (N_i \frac{(r_i + r_{i+1})^2}{2})}{\sum N_i}$$

mit N_i Zahl der Fasern pro Klasse
und r_i Radiusgrenze einer Klasse.

2. Da die Dünnschliffherstellung sehr aufwendig ist, wurden spätere Auszählungen an Fotografien des Rasterelektronenmikroskopes vorgenommen. Bei dieser Methode werden die Fasern gemörsert, metallisch bedampft und

in das Mikroskop zur Betrachtung gegeben. In diesem Falle sieht man die Fasern natürlich nicht im Querschnitt, sondern in der seitlichen Draufsicht. Für die Durchmesserbestimmung ist dies nicht von Nachteil.

Die Glasfasern wurden entweder im geschlichteten oder ausgelaugten Zustand in den Ring eingewickelt. Das Schlichten konnte, wie oben erwähnt, mit Silan, Silanemulsion oder absolutem Alkohol vorgenommen werden. Letzterer hatte die Aufgabe während des Ziehprozesses als Gleitmittel zu dienen und sich anschließend restlos zu verflüchtigen. In diesem Falle wurde anschließend entweder die reine Glasfaser in das Harz eingewickelt oder die Fasern wurden nach der Methode von OEL⁺ (16) erst ausgelaugt und dann geschlichtet oder ungeschlichtet zum Ring verarbeitet. Die Auslaugung erfolgte mit nur einigen technischen Änderungen zur besseren Handhabung der Fasern.

⁺ Diese Methode zeichnet sich durch einen konstanten pH-Wert aus. Die ausgelaugten Bestandteile verbleiben zwar im Bad, werden aber durch entsprechende Mengen von Lauge oder Säure zurücktitriert.

Ein Ring wurde für die Festigkeitsprüfung hergestellt, indem mehrere Trommeln in ein Gestänge leichtbeweglich eingehängt wurden, Abbildung 2.2.1.

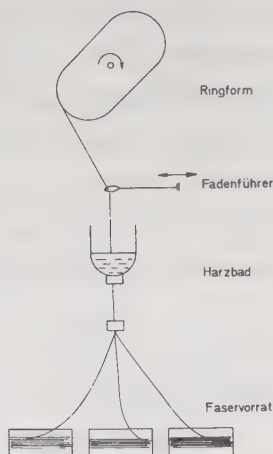


Abb. 2.2.1.: Wickelanordnung der GFK-Ringe

Der vielfache Strang von entweder acht oder 16 Trommeln mit ca. 50 oder 100 Elementarfasern führte durch das Harzbad, eine Walkstrecke und einen Fadenführer, der den Strang nach dem Rhythmus einer Programmscheibe gezielt in der Stahlform abgelegt. Ein stets vorhandener Harzüberschuß wurde aus der Form mit geeigneten Matrizen abgequetscht.

Um den Glasgehalt eines Ringes zu bestimmen, ist es notwendig, die Zahl der Strangwicklungen (an einem Zähler abzulesen) im Ring mit der Zahl der Fasern im Strang zu multiplizieren.

2.3. Messungen an den Prüfringen

Die Messungen wurden an einer Universalprüfmaschine (Typ Zwick) vorgenommen. Die Prüfungsgeschwindigkeit der Traverse betrug 2 (mm/min). Jeweils fünf Ringe wurden unter denselben Bedingungen hergestellt. Das Mittel der gemessenen Werte erscheint in den folgenden Diagrammen als ein Punkt. Die Werte sind in Tafel 2 zusammengefaßt.

In Abbildung 2.3.1. sind die wirksamen Glasfaserfestigkeiten WGF für A-Glas aufgetragen. Unter WGF ist die Festigkeit der Glasfasern im GFK zu verstehen, je nach Vorbehandlung oder Art der Faser. Bei bekanntem tragendem Querschnitt der Probe F_P und bekanntem Gesamtglasfaserquerschnitt F_G läßt sich die tragende Festigkeit der Kunststoffmatrix K_K errechnen. Ihr Wert wird

Tafel 2: Wirksame Glasfaserfestigkeiten kp/mm^2

Faserbe- handlung	Schlichte	arithmetisches Mittel	relative Abweichung vom Höchst- und Tiefst- wert (%)	
----------------------	-----------	--------------------------	--	--

A - Glas

GFK,gekocht	Silan	39,6	+ 60	- 60
abs.Alkohol	--	98,6	+ 8	- 10
Eigen PH	--	113,4	+ 10	- 7
PH 4	Silan	115,3	+ 12	- 21
PH 4	--	132,3	+ 4	- 5

Glas IX

Stickstoff	Silan	292,0	+ 7	- 7
--	Silan	320,3	+ 11	- 20
--	Sil.Emul.	315,6	+ 2	- 16
PH 2	Silan	172,5	+ 7	- 7

Glas X

N ₂	Silan	149,7	+ 2	- 2
--	Silan	173,4	+ 11	- 11
--	Sil.Emul.	159,8	+ 1	- 1
PH 2	Silan	136,7	+ 10	- 10

A - Glas

N ₂	Silan	193,7	+ 3	- 7
--	Silan	206,8	+ 6	- 6
--	Sil.Emul.	214,3	+ 8	- 5
PH 4	Silan	115,8	+ 12	- 21

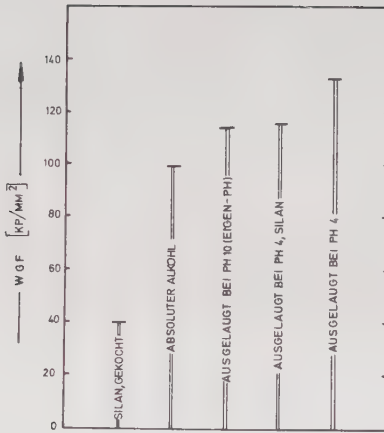


Abb. 2.3.1.: Wirksame Glasfaserfestigkeiten von A-Glas
in GFK

von der gemessenen Ringfestigkeit K_{GFK} subtrahiert und auf F_G bezogen:

$$WGF = \frac{K_{GFK} - K_K}{F_G} \left(\frac{kp}{mm^2} \right)$$

$$K_K = \sigma_K (F_P - F_G)$$

σ_K spezifische Kunststoff-Zugfestigkeit

$$F_G = N \cdot f$$

N Faserzahl

f Normquerschnitt.

In Abbildung 2.3.2. ist wiederum die WGF gegen die Oberflächenbehandlung der Fasern aller drei Glassorten aufgetragen. Als Ordnungsgröße dient auf der Abszisse der Wasserzutritt zur Glasfaser von links nach rechts zunehmend. Aus der Literatur ist bekannt, daß Wasser die E-Glasfestigkeiten mindert (17).

Daß dies nicht auch für GFK zutreffen muß, erkennt man an der ersten Gruppe der aufgetragenen Faserfestigkeiten. Die Glasfasern wurden unter Stickstoff gezogen und mit wasserfreiem Silan geschlichtet und bis zur Verarbeitung im Stickstoffstrom gelagert. Trotzdem wurden niedrigere Festigkeiten erzielt. Einen gleichen Effekt hat WEISBART an A-Glas-Laminaten gefunden (18).

Die zweite Gruppe wurde an Luft gezogen und mit Silan geschlichtet. Die dritte Gruppe ist mit einer 70 Prozent Wasser enthaltenden Schlichte ausgerüstet.

Die Glasfasern der vierten Gruppe wurden erst bei konstanter Temperatur eine bestimmte Zeit und bei konstantem ph-Wert ausgelaugt und dann mit Silan geschlichtet. Eine solche ausgelaugte Glasoberfläche ist in Abbildung 5.1.3. zu sehen.

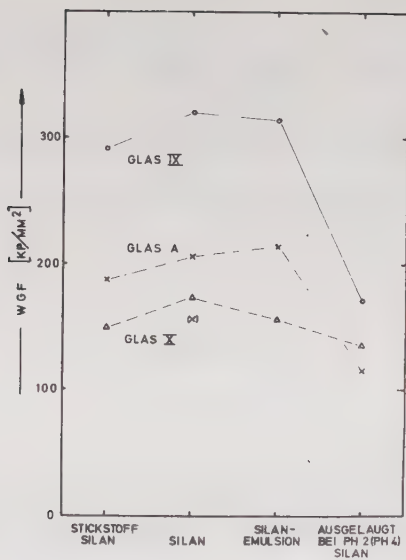


Abb. 2.3.2.: Wirksame Glasfaserfestigkeiten der Gläser IX, X und A

2.4. Erste Interpretation der Meßergebnisse

Dem Bild 2.3.1. entnimmt man Folgendes:

Die niedrigsten Festigkeiten wurden an Ringen gemessen, die mindestens 48 Stunden im Wasser gekocht wurden. Diese Festigkeit ist nicht mehr als Maß für die verbliebene Glasfaserfestigkeit zu betrachten. Vielmehr versprödet die Kunststoffmatrix völlig und gibt den Fasern keine Bindung mehr.

Die nächst höhere Festigkeit wird mit Proben erzielt, bei denen die Glasfaser ohne Haftvermittler im Harz liegt.

Schließlich folgt die Gruppe der ausgelaugten Glasfasern. Hier liegen die Festigkeiten dicht beieinander. (Eigen-pH bedeutet, daß die wässrige Lösung den pH-Wert aufweist, den sie erreichen würde, wenn die Fasern lange genug in ihr gelegen haben und die Auslaugungsprodukte die Gleichgewichtskonzentration mit der Faser in der Lösung erreicht haben. Für A-Glas liegt der Eigen-pH bei 10.)

Die höchste Festigkeit wurde mit Ringen erzielt, die bei pH 4 ausgelaugt wurden. Schlichtet man solche Fasern anschließend mit Silan, so steigt die Festigkeit trotz des zu erwartenden besseren Kontaktes zum Harz **nicht mehr.**

1. Einmal auf Fasern aufgebraachte Verletzungen können durch eine gute Verbindung zwischen Glasfaser-Schlichte-Harz nicht kompensiert werden.

Weitere Ergebnisse der Abbildung 2.3.1. sind:

2. Die saure Auslaugung schädigt die Faser am geringsten.
3. Es erstaunt, daß die GFK-Festigkeit, die mit reinen Glasfasern erzielt wird, unter der der ausgelaugten Fasern liegt. Von den beiden die GFK-Festigkeit mindernden Einflüssen - Schädigung der Faser und ungenügender Verbund Glas-Harz - schadet der ungenügende Verbund mehr. Dies gibt einen Hinweis auf die Festigkeitsreserven von großtechnisch hergestellten und nur zu ca. 50 Prozent mit Schlichte bedeckten E-Glasfasern.
4. Der Kochtest ist eine Prüfung, die speziell den Kunststoff schädigt und für Aussagen über GFK nur sehr bedingt geeignet.

Der Wert der Gruppe 4 aus Abbildung 2.3.1. wurde in Bild 2.3.2. in der 4. Gruppe vergleichsweise wieder aufgenommen. Hier stellt dieser Wert den niedrigsten in der Übersicht dar. Er läßt sich, wie auch die entsprechenden Werte der Gläser IX und X, als Langzeitfestigkeit oder Alterung durch Wasserangriff auf die Faser deuten.

Ein solcher Angriff entspricht einem wirklichkeitsnahen Zeitraffer, denn auch im alltäglichen Gebrauch ist GFK dem ständigen Wasser- und Wasserdampfangriff ausgesetzt.

Im GFK stellt sich **wegen des relativ wenigen Wassers** natürlich der Eigen-pH ein. Das entspricht bei alkali-haltigen Gläsern einer starken Lauge. Dabei ist als schädigungsverringern der Umstand zu betrachten, daß die Reaktionsprodukte nicht abgeführt werden können und sich die Korrosion selbst blockiert.

Abbildung 2.3.2. zeigt, daß die alkalihaltigen Gläser A und IX in den ersten drei Gruppen bedeutend bessere Festigkeiten geben, als das Glas X, wobei Glas IX das A-Glas übertrifft.

Folgende Zusammenfassung sei gegeben.

1. Die Langzeitfestigkeiten aller drei GFK-Sorten (mit den Gläsern A, IX und X) liegen unter den **Kurzzeitfestigkeiten**.
2. Die Langzeitfestigkeiten aller drei Gläser in GFK liegen dichter zusammen als die Festigkeiten einer anderen Behandlungsgruppe. Es liegt nahe, hier dieselbe Ursache zu sehen, nämlich die Kerbwirkung an der Glasfaser.
3. Ein geringer Wassergehalt auf der Glasoberfläche fördert den Kontakt Glas - Kunststoff.
4. Auch der Alkaligehalt in der Glasfaser fördert die Festigkeit von GFK. Daß Glas IX bessere Werte als A-Glas zeigt, ist bei der oxidischen Zusammensetzung

verständlich.

5. Da Schichten in erster Linie für alkalifreies E-Glas entwickelt wurden, kann man nicht von optimaler Anpassung sprechen. Daher empfiehlt es sich, entweder E-Glas Alkali oder der Schichte ein weiteres Mittel zur Glasoberflächenaktivierung zuzusetzen.

3. VIELFASERPROBEN

Aus der Abbildung 2.3.2. geht die Bedeutung der Glasart und der Faserbehandlung für GFK hervor. Es liegt daher nahe, auch der Faser als solcher ihre Festigkeit zuzuordnen. Diese Größe läßt sich durch Messungen an einzelnen Fasern ermitteln. Um aber statistisch sichere Ergebnisse zu erhalten, müßten mehrere hundert bis tausend Einzelmessungen stattfinden. Neben dem zeitlichen Aufwand erfordert dies einen erheblichen experimentellen Aufwand, wie OTTO (19) und THOMAS (20) gezeigt haben. Auch an eigenen Vorversuchen mit einem Gerät von POLANY (21), das um einen lichtelektrischen Nachlaufschreiber verbessert wurde, konnte dies abgeschätzt werden. Aus diesen Gründen wurde auf eine andere Methode ausgewichen: die Vielfaserprobe.

Angestrebt wird mit dieser Methode eine schnelle Beurteilung einer Glassorte und des Zustandes der Fasern. Ein einziger Versuch soll Aussagen ergeben.

Aus der Literatur (22), (23) ist bekannt, daß die Festigkeiten einer einzigen Fasersorte erstaunlich schwanken können. BARTENEV meint, daß sich die Zahl der Meßwerte bei bestimmten Bruchspannungen häuft. Er sagt, die Ursache der Anhäufungen sei auf bestimmte Fehlertypen, die durch die Art der Kerben auf den Faseroberflächen be-

stimmt sind, zurückzuführen. Die Lage der Anhäufungen (der Meßwerte) auf der Bruchspannungsachse nennt er Festigkeitsniveau.

Zur Bestimmung der Niveaulagen in Abhängigkeit der Faserbehandlung und der Faserart scheint die Vielfaserprobe besonders geeignet zu sein; Verschiebungen in der Bruchhäufigkeit auf Grund verschiedener Faserverletzungstypen müßten sich ohne weiteres aus den Ergebnissen ablesen lassen.

3.1. Probenentwicklung

Ausgehend von der Einzelfaser wurde die Probe entwickelt. Eine Einzelfaser reißt oft nicht auf der Prüflänge, sondern sie bricht wegen Verletzungen und gleichzeitig auftretender Biegemomente in der Einspannung.

Die Vielfaserprobe wurde daher in Analogie zum GFK-Stadionring als Schlaufe mit etwa gleichen Abmessungen ausgelegt. Die Eigenschaften einer solchen Schlaufe können wie folgt zusammengefaßt werden:

Die Auflage ist nicht exakt definiert; die Bezugslänge für Dehnungsmessungen ist unbekannt; es liegt ein zweiaxsiges Prüfbündel vor; die Kraft kann kontinuierlich an den Zerreißbacken eingeleitet werden.

Messungen zeigten, daß das Bündel nicht in mehrere Stränge mit unterschiedlicher Länge zerfallen darf, da dann nicht vorhandene Niveaus vorgetäuscht werden, Abbildung 3.1.1.a.

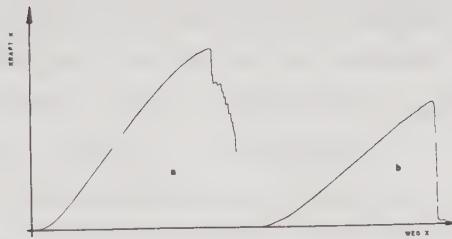


Abb. 3.1.1.: Skizze zur Erläuterung der (a) "Mehr-" und (b) "Ein-Strang-Schlaufe".

Eine "Ein-Strang-Probe" wird aus einem etwa 50 Elementarfasern enthaltenden Strang mit konstanter Zugkraft auf eine Trommel großen Durchmessers gewickelt. Messungen an einer solchen "Ein-Strang-Schlaufe" weisen nur ein Niveau auf 3.1.1.b.

Daß nur eine Spitze im Kraft-Weg-Diagramm auftritt, beruht auf der Weichheit der Anordnung (Federmodell beim GFK-Ring) und der der Prüfmaschine, im vorliegenden Fall

besonders des Meßelementes der ZWICKschen Prüfmaschine mit einer Federkonstanten von 0,05 (mm/kp) .

Es wurde eine neue Probe entwickelt.

Sie zeichnet sich aus durch definierte Länge, durch Einachsigkeit, durch mit Epoxidharz und Aluminiumklemmen gefaßte Enden, durch Einsträngigkeit, durch eine einfache Einspannung. Bei der Herstellung kriecht das flüssige Harz zwischen den Fasern durch Kapillarwirkung hoch. Daher wird als Begrenzung eine weiche Kautschukmasse aufgebracht, Abbildung 3.1.2..

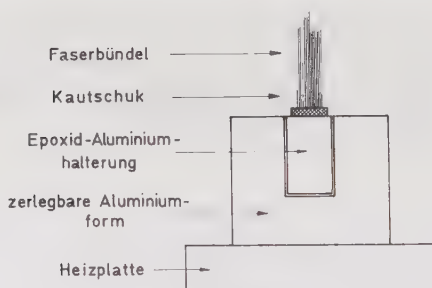


Abb. 3.1.2.: Skizze zur Herstellung der Vielfaserprobe

Diese Masse verhindert gleichzeitig starke Biegemomente an den Kanten des ausgehärteten Harzes. Solche Proben wur-

den auf einer steiferen Maschine mit einer Federkonstanten von 0,000 063 (mm/kp) geprüft.

Typische Probennachteile sind:

Gegenseitiges Reiben der Fasern und Schlag der zerreißenen Faser auf die jeweils benachbarten.

3.2. Mathematischer Ansatz zur Auswertung der Zerreißdiagramme

Folgende Überlegungen liegen der mathematischen Beschreibung der Zerreißdiagramme zu Grunde:

In einer Faserbündelprobe sind eine Vielzahl von Fasern zusammengefaßt. Wird eine solche Probe im Zugversuch belastet, muß man annehmen, daß nicht alle Fasern zur gleichen Zeit angezogen werden. Vielmehr werden bei bestimmten Längungen jeweils eine Anzahl von Fasern zum ersten Mal belastet (s. Abbildung 3.2.a; Kraft-Weg-Diagramm für zwei Fasern). Diese Anzahl von Fasern kann durch eine Verteilung $G(x_G)$ beschrieben werden.

Belastet man eine einzelne Faser, so wird sie bei einer bestimmten Längung brechen. Verschiedene Faserschädigungen erzeugen verschiedene Festigkeiten - Abbildung 3.2.b; Kraft- Weg-Diagramm dreier Fasern verschiedener Festigkeiten und die zugehörige Summenkurve. Sehr viele gleichzeitig angezogene Fasern können entweder sehr viele

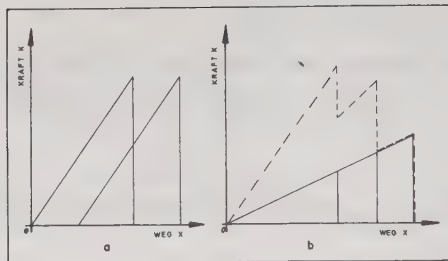


Abb. 3.2. Skizze zur Entwicklung der mathematischen Beschreibung der Vielfaserprobe

verschiedenartige Faserschäden haben und so ein Spektrum von Bruchdehnungen erzeugen, oder sie können sehr wenige spezifische Schäden haben, so daß nur wenige Bruchdehnungen und auch wenige diskrete "Festigkeitsniveaus" festgestellt werden.

Im Folgenden werden die sehr wenigen diskreten Festigkeitsniveaus behandelt. Das Bild 3.2.b könnte statt von drei auch von einer Vielzahl von Fasern erzeugt worden sein, wobei die Summenkurve die Gewichtung der einzelnen Niveaus wiedergeben muß.

Werden nicht alle Fasern zur gleichen Zeit angezogen, überlagert sich dem einzelnen Niveau die Verteilung

$G(x_G)$. Die Summenkurve in Abbildung 3.2.b weist dann nicht scharfe Stufen auf, sondern verläuft mit stetigen Übergängen.

Im Bereich der belasteten Glasfasern gilt für die Beschreibung der Kraft-Weg-Kurve einer Faser nach Abbildung 3.2.a im allgemeinen Fall:

$$K(x) = a \cdot (x - x_G) \quad \text{mit} \quad a = F \cdot E / l \quad (1)$$

F Faserquerschnitt
 E E-Modul
 l Probenlänge

Für viele Fasern gilt, daß die Werte von x_G mit $G(x_G)$ verteilt sind; die Kraft-Weg-Kurven der einzelnen Fasern gelten im Bereich

$$x_G \leq x \leq x_N + x_G ; \quad (2)$$

dabei ist x_N die Bruchlänge einer Faser. Aus der Ungleichung läßt sich ableiten:

$$x - x_N \leq x_G \leq x$$

so daß schließlich folgt:

$$K(x) = a \cdot \int_{x-x_N}^x (x - x_G) \cdot G(x_G) \cdot dx_G . \quad (3)$$

Gleichung (3) ist die allgemeine Grundlage zur Synthetisierung der gemessenen Zerreißkurven, angegeben für ein diskretes Niveau.

Im Einzelnen wurde angenommen, daß die Anfangsverteilung $G(x_G)$ eine Gaußverteilung ist:

$$K_G(x) = a \int_{x-x_N}^x \frac{1}{B\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{(x_G-x_{G0})^2}{B^2}} \cdot (x-x_G) dx_G$$

Durch Umformung mit $(x_G-x_{G0})^2/B^2 = z^2$ und $\frac{dz}{dx_G} = \frac{1}{B}$

erhält man

$$K_G(x) = \frac{a}{2} \left\{ (x-x_{G0}) [\Phi(x_1) - \Phi(x_2)] + \frac{B}{\sqrt{\pi}} [e^{-x_1^2} - e^{-x_2^2}] \right\}, \quad (4)$$

wobei

$$\Phi(x_1) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_1} e^{-z^2} dz,$$

$$x_1 = \frac{x-x_{G0}}{B} \quad \text{und} \quad x_2 = \frac{x-x_N-x_{G0}}{B}.$$

B Breitenparameter x_{G0} Maximumslage der Anfangsvert.

Die Gleichung (4) ist die Grundlage für die Berechnung mehrerer diskreter Festigkeitsniveaus mit Hilfe eines Elektronenrechners. Das Rechenprogramm versucht nun, die Folge der Meßpunkte mit obigem Ansatz durch ein Niveau oder mehrere Niveaus anzunähern.

Nimmt man statt des einen Niveaus ein Spektrum von Niveaus an, wie zu Beginn des Kapitels angedeutet, so wird $K(x)$ auch eine Funktion der Verteilungsbreite der Niveaus:

$$K_{N,G}(x) = a \int_0^{+\infty} V(x_N) \cdot \int_{x-x_N}^x (x-x_G) \cdot G(x_G) dx_G dx_N \quad (5)$$

Man kann statt $G(x_G)$ eine Deltafunktion einführen. Das bedeutet für die Vielfaserprobe, daß alle Fasern gleichzeitig angezogen werden. Das innere Integral der Gl.(5) wird in die Form $(x - x_{GO}) \cdot D(x - x_{GO} - x_N)$ umgerechnet; $D(x \dots)$ ist eine Sprungfunktion; Ableitung siehe im Anhang.

$$K_N(x) = a \cdot (x - x_{GO}) \int_{x-x_{GO}}^{\infty} V(x_N) dx_N \quad (6)$$

Man erkennt, daß die Gleichungen (3) und (6) Spezialfälle von (5) sind.

Mit Gleichung (3) interpretiert man die Gesamtkurve mit Hilfe der Anfangsverteilung, während Gleichung (6) die Gesamtkurve durch die Verteilung der Niveaus interpretiert.

Die aus Gleichung (6) abzuleitenden Formen (6a) und (6b) zeigen weitere Möglichkeiten auf, das Zerreißdiagramm mit den Koordinaten Kraft und Weg auszuwerten:

$$S_N(x) = \frac{1}{a} \cdot \frac{K_N(x)}{x - x_{GO}} = \int_{x-x_{GO}}^{\infty} V(x_N) dx_N \quad (6a)$$

$$V(x_N) = - \frac{1}{a} \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{K(x)}{x - x_{GO}} \right) \quad (6b)$$

Die Auswertung nach (6a) kann ohne sehr großen Aufwand an einer Tischrechenmaschine durchgeführt werden.

Noch eine Anmerkung zu Gleichung (5):

Diese Gleichung enthält die Möglichkeit, daß sich Anfangs- und Niveauverteilung überlappen können. Allerdings sind die Beiträge der Verteilungen am jeweiligen Ort x oft so klein, daß sie mit der Meßgenauigkeit der Anordnung nicht mehr erfaßt werden können. Die "Federkonstanten" - der Begriff wird weiter unten näher erläutert - erscheinen daher bereichsweise konstant, obwohl prinzipiell eine Abweichung vom "konstanten" Wert erwartet werden muß.

Das bedeutet in der Darstellung nach Gleichung (3) gerade ansteigende Kurvenabschnitte - Abbildung 3.4.10 bis 3.4.20 jeweils links -, und das bedeutet in der Darstellung nach Gleichung (6a), daß Kurventeile zwischen den Anfangsverteilungen und den Niveaulagen als Parallelen zur Abszisse erscheinen - im Anhang Abbildungen 3.4.10 bis 3.4.20 jeweils rechts.

3.3. Auswertung der Meßkurven

Eine Zerreißkurve entspricht dem Aufbau in Abbildung

3.3..

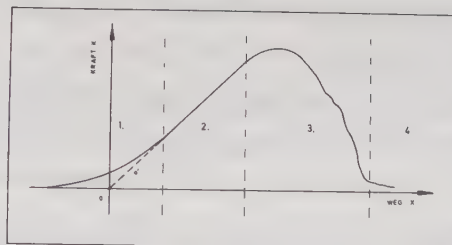


Abb. 3.3. Schematische Darstellung eines Zerreißdiagrammes einer Vielfaserprobe

Bereich 1:

Die Fasern werden mit der Anfangsverteilung $G(x_G)$ angezogen. Der Nullpunkt des Koordinatensystems wird in den x -Bereich gelegt, in dem näherungsweise die meisten Fasern angezogen werden (Maximum von $G(x_G)$).

Bereich 2:

In diesem Bereich sind alle Fasern belastet. Die Kraft steigt linear mit der Verlängerung der Probe. Eine E-Modulbestimmung läßt sich leicht durchführen. Der Kurvenast a' stellt die direkte Verlängerung des linearen Kurventeiles in Richtung des Nullpunktes dar. Aus der Breite der Anfangsverteilung kann auf die Abweichung von der durchschnittlichen Faserlänge geschlossen

werden, womit man ein Maß für die Güte der Proben hat.

Bereich 3:

Hier liegen die Festigkeitsniveaus, deren Lage durch den Rechner ermittelt wird.

Dies geschieht wie folgt:

1. Die Meßkurve wird durch eine Summe von Einzelkurven approximiert. Eine Einzelkurve gilt für ein diskretes Niveau.
2. Der Prozentsatz p_1 aller Fasern, der eine Einzelkurve erzeugt, ergibt sich aus dem Verhältnis der Steigungen (in den linearen Teilen der Kurven) der Einzelkurven zur Gesamt- oder Meßkurve.

$$p_1 = N_1 \cdot 100 / N$$

N , beziehungsweise N_1 , kann aus der folgenden Gleichung bestimmt werden. Für die linearen Teile der Kurven (Meßkurven und/oder Einzelkurven) gilt allgemein:

$$K = N \cdot f \cdot E \cdot x / l$$

N Gesamtfaserzahl der Probe	x Probenlänge
N_1 Faserzahl, die eine Einzelkurve erzeugt	
f Normquerschnitt	l Probenlänge

Die konstante Steigung der Einzelkurven im K - x -Diagramm wird künftig als "Niveaufederkonstante" bezeichnet.

Bereich 4:

Hier wird die Festigkeit durch Verfilzung der zerrissenen Faserenden vorgetäuscht. Der Übergang zwischen den

Bereichen 3 und 4 ist kontinuierlich, wobei sich die Verfilzung erst mit wachsender Zahl der gebrochenen Fasern bemerkbar macht.

Die Arbeitsweise des Rechenprogrammes kann so beschrieben werden: Die gegebene Funktion wird optimal in die Folge der Meßpunkte gelegt. Dabei wird die Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen Funktion und Meßpunkten minimalisiert. Dies geschieht iterativ, so daß die Iteration von Schätzwerten der Variablen ausgeht.

Für die Rechnung zur Synthetisierung ergeben sich als Variable:

1. Lage und Breite der Anfangsverteilung. Die vom Rechner ermittelte Lage weicht in der Regel nur wenige tausendstel Millimeter Probenlänge von der vorgegebenen Nullage ab.
2. Niveau-Federkonstanten; in einer Darstellung nach Gleichung (6a) bilden sich parallel zur Abszisse Lagen konstanter Kraft/Dehnung aus.
3. Lage der Niveaus. Diese Variablen werden zunächst schrittweise als Schätzwerte eingegeben. Fortschreitend werden der Meßkurve nacheinander ein, zwei oder mehrere Niveaus angepaßt, bis eine optimale Angleichung erreicht ist.

Die maximale Zahl der Variablen ist begrenzt, denn mit zunehmender Vielfalt der Aufgabe konvergiert das Verfahren schlechter und erfordert wachsende Rechenzeit!

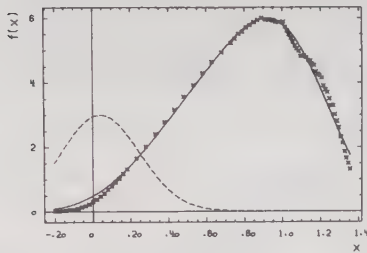
3.4. Meßergebnisse

Die in ca. 60 bis 100 Meßpunkte zerlegten Zerreißkurven sind in den Bildern 3.4.1. bis 3.4.20 (s. auch im Anhang) durch Kreuze gekennzeichnet. Die errechnete Summenkurve ist mit glatter Linie gezeichnet. Die Kurven der einzelnen Niveaus sind strichliert, ebenso wie die Gaußsche Anfangsverteilung.

Die Probe E IX 3 wird beispielhaft behandelt; ihre 700 Elementarfasern haben eine Länge von ca. 100 mm. Das Programm variiert Lage und Breite der Gaußverteilung, sowie eine Niveaufederkonstante. Die Lage des Festigkeitsniveaus wurde mit 0,95 (mm) Längung oder 0,95 % Dehnung fest vorgegeben. Unter diesen Bedingungen nähert das Rechenprogramm die (E IX 3) Meßkurve an, wobei das mittlere Schwankungsquadrat minimalisiert wird. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3.4.1..

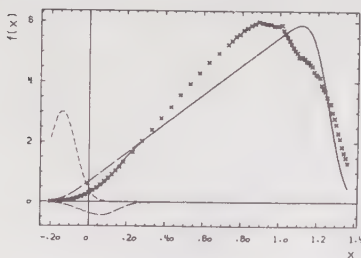
Die Abweichungen zwischen Meßkurve und synthetischer Kurve sind noch erheblich. Deshalb wurde auch nicht versucht, durch Variation auch der Lage des Festigkeitsniveaus eine

geringfügige Verbesserung zu erzielen. Vielmehr dient ein zweites Niveau mit Niveau-Federkonstante (stets **gemeinsam**) der Verbesserung, Abbildung 3.4.2..



Zerreißkurve EIX 3, Instron

Abb. 3.4.1.: Zur Entwicklung der optischen Synthetisierung der Zerreißkurve E IX 3

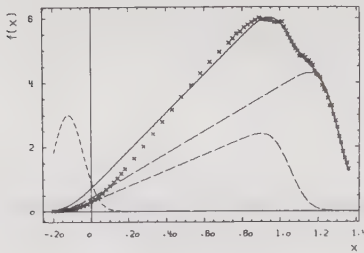


Zerreißkurve EIX 3, Instron

Abb. 3.4.2.

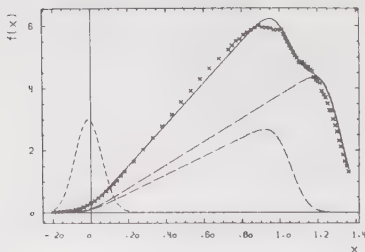
Variiert wurden die Lagen der Niveaus und die Niveau-Federkonstanten. Lage und Breite der Gaußanfangsverteilung waren fest vorgegeben. Der Rechner kommt zwar mit diesen Randbedingungen zu einer Lösung, jedoch mit einer negativen Niveaufederkonstanten. Zur Verbesserung wurden weitere Parameter zur Variation freigegeben:

1. Lage der Gaußverteilung, Abbildung 3.4.3. und
2. Breite der Gaußverteilung, Abbildung 3.4.4..



ZerreißkurveEIX 3, Instron

Abb. 3.4.3.



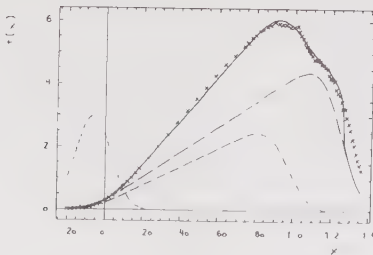
ZerreißkurveEIX 3, Instron

Abb. 3.4.4.

Die letzten beiden Lösungen sind in der Zahl der Variablen (5) gleich; die Ergebnisse unterscheiden sich in der Qualität der Annäherung erheblich, insbesondere zu Beginn der Kurve. Wir folgern, daß die Lage der Anfangsverteilung gut geschätzt werden kann (Abb. 3.3., Bereich 1). Für die Breite der Anfangsverteilung trifft dies deshalb nicht zu, weil eine starke Kopplung zwischen der Breite der Anfangsverteilung und der Breite des dritten Bereiches besteht. Das Rechenprogramm kennt für beide Breiten nur eine Größe, die optimiert wird.

Die Lagen der Festigkeitsniveaus - in den Abbildungen etwa an den Wendepunkten der Niveaukurven abzulesen - verändern sich bei beiden Lösungen nur unwesentlich.

Schließlich wurden alle variierbaren Größen zur Optimierung freigegeben. Das Ergebnis zeigt das Bild 3.4.5..



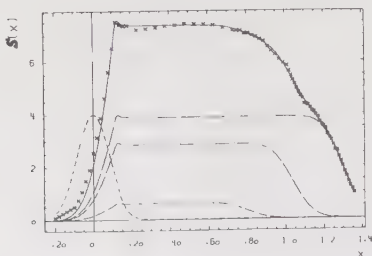
ZerreiBskurve E IX 3

Abb. 3.4.5.

Ein weiteres Bild 3.4.6. zeigt die im Kapitel 3.2. Gleichung (6a) besprochene Auswertung. Auf der Ordinate ist die Federkonstante $K(x)/(x-x_{G0})$ aufgetragen, auf der Abszisse der Traversenweg. Diese Art der Auftragung wiederholt sich in den Abbildungen 3.4.10. bis 3.4.20. jeweils rechts.

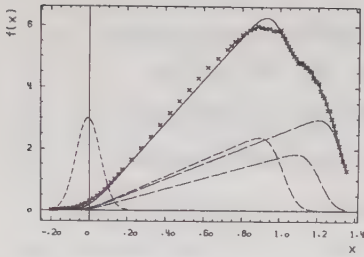
In diesen Diagrammen erscheinen die Niveau-Federkonstanten als horizontale Linien. Mit dem Zerreißen der Fasern verkleinern sich die Federkonstanten, so daß die Linien im Bereich der Niveaus gegen null abfallen. Die Abweichungen vom horizontalen Verlauf zu Beginn der Kurven sind wie folgt zu erklären:

Gleichung (6a) gilt nur, wenn $G(x_G) = \delta(x_G - x_{G0})$. Da die gemessenen Breiten der Anfangsverteilungen größer sind als die von einer Deltafunktion, ist die Darstellung nach (6a) im Bereich der Anfangsverteilung



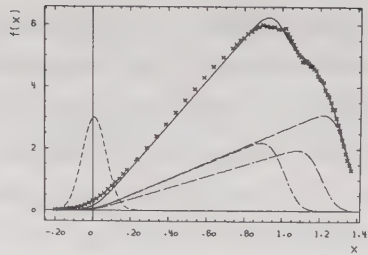
Zerreisskurve E IX 3, Instron

Abb. 3.4.6.



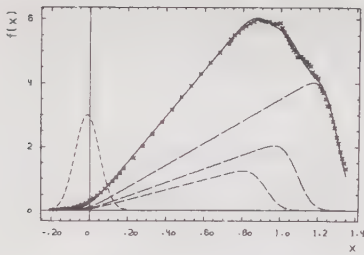
Zerreißkurve E IX 3, Instron

Abb. 3.4.7.



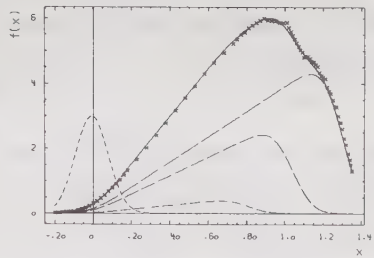
Zerreißkurve E IX 3, Instron

3.4.8.



Zerreißkurve E IX 3, Instron

Abb. 3.4.9.



Zerreißkurve E IX 3, Instron

3.4.12.

Entwicklung zur optimalen Synthetisierung der
Zerreißkurve E IX 3 mit drei Festigkeitsniveaus

sinnlos. Der Wert von $S(x)$ geht bei $x = x_{GO}$ gegen unendlich.

Deshalb beginnt die Darstellung Federkonstante gegen Traversenweg mit dem linearen Teil der Kurven bei kleinem x . Durch einen Kunstgriff wird die Anfangsverteilung im gespreizten Maßstab aus der üblichen Darstellung übernommen und angeschlossen. Diese Umgehung des Darstellungsproblems sei erlaubt, da in der theoretischen Ableitung in Kap. 3.2. gezeigt wurde, daß

$$K(x)/(x-x_{GO}) = a \cdot \int_{x-x_{GO}}^x V(x_N) dx_N .$$

Die untere Grenze $x-x_{GO}$ ist im praktischen Fall in der Nähe des Beginnes des linearen Teiles der Zerreißkurve (Bereich 2).

Schließlich wurde noch versucht, drei Festigkeitsniveaus in die Meßkurve E IX 3 einzuarbeiten. Zu den Abbildungen 3.4.7. bis 3.4.9. und 3.4.12. sei eine kleine Tafel 3 gegeben, die eine Übersicht über die Variation + oder Festlegung o eines Parameters gibt.

Eine Konvergenz zu finden, d.h. ein Minimum des mittleren Schwankungsquadrates zu erzielen, ist mit zunehmender Zahl der Parameter schwieriger. Deshalb wurde auf die Variation der ersten Parameters verzichtet.

Tafel 3 Parametervariation zur optimalen Synthetisierung der Zerreißkurve E IX 3

Bild	3.4.7.	3.4.8.	3.4.9.	3.4.12.
Lage d. Anfangsverteil.	o	o	o	o
Breite d. "	o	o	o	+
Lage d. 1. Niveaus	o	+	+	+
Federkonst. d. "	+	+	+	+
Lage d. 2. Niveaus	+	+	+	+
Federkonst. d. "	+	+	+	+
Lage d. 3. Niveaus	o	o	+	+
Federkonst. d. "	+	+	+	+

Diese Einschränkung ist nicht gravierend, denn wir haben am Beispiel E IX 3 mit 2 Niveaus gesehen, daß die Festlegung der Lage der Anfangsverteilung ^{meist} keine Qualitätsminderung bei der Annäherung bedeutet.

Im Folgenden werden die übrigen Zerreißkurven nur noch mit ihren optimalen Annäherungen vorgestellt, Abbildungen 3.4.10. bis 3.4.20. im Anhang. Die Tafel 4 enthält eine Zusammenfassung der Randbedingungen, wobei die Variation eines Parameters mit +, die Festlegung mit o und ein nicht angewendeter Parameter mit - gekennzeichnet ist.

Tafel 4 Parametervariation zur optimalen Synthetisierung der Zerreißkurven mehrerer
Vielfaserproben aus den Gläsern A, IX und X

Probe	E IX 1	E IX 2	E IX 3	E IX 6	E IX 8	E IX 10	E X ₁ ⁵	E X ₂ ⁸	EA 8	EA 9L	EA 10
Lage der Anfangsverteil.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Breite "	0	0	+	0	0	0	+	0	0	+	0
Lage des 1. Niveaus	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
" 2. "	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
" 3. "	+	+	+	-	+	-	+	+	0	+	+
Federkonstante d. 1. Niv.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
" 2. "	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
" 3. "	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	+
Länge der Probe mm	100	100	100	50	25	10	100	50	50	50	50
Zahl der Elementarfaseren	700	700	700	740	740	740	960	990	1100	1100	1100
Zeichen in Abb. 3.4.21.	■	♂	♂	⊙	⊙	⊙	⊗	△	≠	+	x

Tafel 5 Festgestellte Parameterwerte mehrerer ZerreiBkurven der Vielfaserproben aus den Gläsern A, IX und X

Probe	E IX 1	E IX 2	E IX 3	E IX 6	E IX 8	E IX 10	E X ₁ 5	E X ₂ 8	EA 8	EA 9D	EA 10
Lage der Anfangs- verteilung in (mm) Probenverlängerung	0,06	0,02	0,001	0,003	-0,0018	-0,001	-0,02	0,001	0,03	0,01	0,001
Lage d. Niveaus auf d. Bruch- spannungsachse kp/mm ²	69,1 99,3 128,5	81,9 98,4 119,2	69,2 89,2 111,9	73,2 112,5 --	80,0 94,7 111,1	99,3 111,7 --	119,6 144,3 174,0	99,2 139,4 167,2	116,2 145,1 175,0	106,3 136,7 165,6	135,3 148,3 163,1
Prozentsatz d. b. einem Niv. gebro- chen. Fasern oder Größe d. Federkon- stanten	32,8 52,6 14,5	24,3 57,2 18,6	8,4 38,8 52,3	16,3 83,7 --	71,9 18,9 9,1	47,3 52,7 --	27,9 46,8 25,3	5,8 28,0 66,2	22,5 37,1 40,4	3,1 12,3 73,5	32,9 44,8 22,2
F.K. i. % d. Gesamt- F.K.											
Zeichen i. Abb. 3.4.21.	o	ø	b	•	o	o	Δ	Δ	+	+	x

Die Tafel 5 enthält die Daten zu den in den Bildern 3.4.10. bis 3.4.20. dargestellten Kurven. Die Bruchspannungen zu den einzelnen Niveaus errechnen sich aus den vom Elektronenrechner bestimmten Federkonstanten n der Proben und den Lagen der Niveaus x_i auf der Längungs-Achse.

$$\sigma_{Bi} = \frac{K_{Bi}}{F_i} = \frac{x_i}{F} \cdot n \quad \text{mit}$$

$$K_{Bi} = x_i \cdot n_i \quad \text{und} \quad F_i = F \cdot \frac{n_i}{n} \quad .$$

F Gesamtfaserquerschnitt einer Probe

K_{Bi} Bruchkraft für die Fasern eines Niveaus

Wichtig ist, daß die Federkonstante des jeweiligen Niveaus n_i nicht in die Bruchspannung eingeht, dafür aber die Federkonstante der ganzen Probe.

Trägt man die errechneten Bruchspannungen gegen die Häufigkeit der Faserbrüche auf - wobei die gemessene Gesamtverteilung einer Probe auf drei oder zwei Niveaus aufgeteilt ist - so ergibt sich Abbildung 3.4.21..

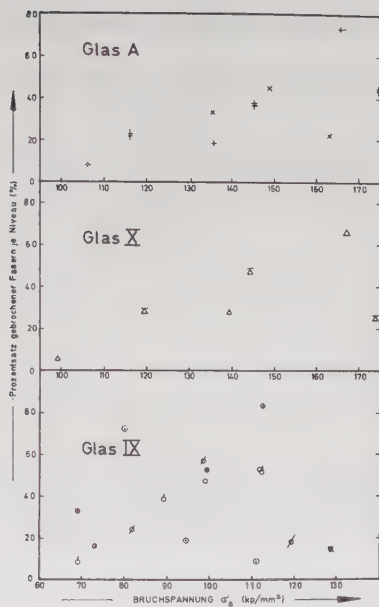


Abb. 3.4.21.: Lage der Festigkeitsniveaus der Gläser A, IX und X auf der Bruchspannungsachse, festgestellt für zwei bzw. drei Niveaus. (Legende siehe Tafeln 4 und 5)

Wegen der willkürlich angenommenen Zahl der Festigkeitsniveaus läßt sich diese Darstellung nicht quantitativ auswerten.⁺ Die Methode gestattet jedoch eine Fasersorte mit wenigen Prozentzahlen (Faserbrüche pro Niveau) und Bruchspannungswerten zu charakterisieren. Bei häufigen Kontrollen der gleichen Fasersorte aus einer Produktion müßten leicht als Folge der Qualitätsänderungen mengenmäßige Verschiebungen von Faserbrüchen aus einer Niveaulage zur anderen bemerkbar sein.

Nach der eben geschilderten Methode, die die Meßkurve hauptsächlich durch mehrere einzelne frei auf der x-Achse verschiebbare Niveaus annähert, wurde noch ein anderer Weg versucht. Ihm liegt die Vorstellung zu Grunde, daß die Häufigkeiten der Faserfestigkeiten durch eine kontinuierliche Verteilung beschrieben werden.

⁺ Als Vorgriff auf das Kapitel 5 sei auf die Probe E A 9L aufmerksam gemacht. Diese Probe wurde im Gegensatz zu den beiden anderen A-Glasproben bei pH 4, 70°C und 20 min ausgelaugt. Auf Grund dieser Schädigung sind die Niveaus bei niedrigen Bruchspannungen zu erwarten. Wenn dies nicht eintritt, so haben wir hier eine Stütze für die schützende Wirkung der kieselsäurereichen Schicht unter der A-Glas-Oberfläche gefunden.

Eine Meßkurve soll durch ein Spektrum von äquidistanten Niveaus synthetisiert werden.

Solche Synthetisierungen wurden an den Meßpunktsfolgen von E IX 3 versucht. Es zeigte sich jedoch, daß der vorliegende mathematische Ansatz nicht geeignet ist, eine Meßkurve gut durch eine synthetische Kurve anzunähern.

Will man eine Meßkurve mit einem Spektrum vom äquidistanten Niveaus beschreiben, so ist ein anderer mathematischer Ansatz erforderlich.

Der Vorteil einer Beschreibung durch ein Niveauspektrum läge in den nur zwei charakteristischen Größen:

Maximumslage und Breite des Spektrums.

Dieser Weg der Meßkurvensynthetisierung wurde nicht weiter verfolgt, weil zunächst die von BAR-TENEV genannten Festigkeitsniveaus gesucht wurden.

Die Ergebnisse dieses Kapitels lassen sich so zusammenfassen:

1. Mit dem vorliegenden mathematischen Ansatz läßt sich eine Meßkurve nicht gut durch ein

Niveauspektrum annähern.

Sollte eine Beschreibung durch ein Spektrum - mit einem anderen Ansatz-möglich sein, so spräche dies für ein Kontinuum aller Glasfaserfestigkeiten und gegen die Vorstellung von Festigkeitsniveaus.

2. Eine Meßkurve läßt sich mit dem vorliegenden mathematischen Ansatz und den benutzten Methoden recht gut synthetisieren.

Verbesserungen sind möglich:

Im Bereich der Anfangsverteilung müßte äußerst empfindlich gemessen werden. Eine so festgestellte Verteilung $G(x_G)$ würde eine sichere Aussage über die "Ein-" oder "Mehrsträngigkeit", also die Güte der Probe zulassen.

3. In den Diagrammen Federkonstante gegen Traversenweg der Abbildungen 3.4.10. bis 3.4.20. treten keine Meß- oder Synthesekurven auf, die etwa in Form einer Treppennach rechts hin abfallen. Die vielmehr kontinuierlich abfallenden Kurven sprechen - wenn auch nicht zwingend - gegen die von BARTENEV vorgetragene Vorstellung diskreter

Niveaus und für ein Kontinuum der Festigkeiten im untersuchten Bruchspannungsbereich.

4. Die Methode der Vielfaserprobe hat den Vorzug, daß die Durchmesser der Elementarfasern nicht an jedem einzelnen Stück gemessen werden müssen, wie dies für Messungen an Einzelfasern geschehen muß. Das beruht auf der ausreichenden Angabe eines mittleren mit statistischer Sicherheit ermittelten Durchmessers, der in den Faktor a in Gl. (4) eingeht.

5. Die Methode der Vielfaserprobe zeichnet sich beim Zerreißen durch eine mit wachsender Verlängerung der Probe x steigende Empfindlichkeit aus, weil größere Dehnungen größere Kräfte hervorrufen. Anders ausgedrückt: schon ein geringer Prozentsatz relativ sehr fester Fasern erzeugt eine relativ große Kraftanzeige. Die eigenen Messungen geben keinen Hinweis auf einen Anteil sehr fester Fasern. Dieser Befund steht der Darstellung BARTENEVS entgegen, der auch hochfeste Fasern mit großer Häufigkeit fand.⁺

6. Die Methode der Vielfaserprobe ist vergleichsweise sehr schnell. Ein aus einer Probe ermittelter durchschnittlicher Bruchspannungswert ist statistisch gut abgesichert. Sind

⁺ Es besteht die Möglichkeit, daß die hohen Festigkeitswerte an Fasern mit anderer Behandlung erzielt wurden.

die Niveaulagen einer begrenzten Zahl von Niveaus bekannt, ist die Berechnung von absoluten Niveaubruchspannungen einfach.

7. Wenn eine kontinuierliche Festigkeitsverteilung vorliegt, wird diese durch mehrere diskrete Niveaus mit quantitativ zugeordneten Bruchhäufigkeiten nicht optimal beschrieben. Daher verwundert die an den Beispielen beobachtete Unsicherheit bei der quantitativen Auswertung nicht.

4. VERGLEICH DER FASERFESTIGKEITEN IM REINEN ZUSTAND UND IM GFK

Die Festigkeiten von GFK σ_{BGFK} werden entscheidend bestimmt durch drei Größen:

1. Haftung Harz - Glas; diese Größe kann z. B. mit der Schälfestigkeit oder der Ausreißlänge aus dem Kunststoff gemessen werden. Im Folgenden wird nur von der Ausreißlänge l_A gesprochen.

2. Fehlerhäufigkeit auf der Glasfaseroberfläche; wird im Folgenden mit der Größe eines durchschnittlichen Fehlerabstandes l_F beschrieben.

3. Fehlergröße auf der Faseroberfläche; angegeben als c.

Es ergibt sich also:

$$\sigma_{\text{BGFK}} = f(l_A, l_F, c).$$

Es gibt ebenfalls drei Arten des Versagens des GFK mit den folgenden Ursachen:

1. Versagen der Haftung
2. Versagen der Fasern
3. Kombiniertes Versagen von Haftung und Faser

Nur Versagen des Kunststoffes sollte ausgeschlossen sein, weil die Bruchdehnung des Kunststoffes stets größer auszuliegen ist als die Bruchdehnung der Faser.

Die erste Versagensart muß man immer dann annehmen, wenn ideale Fasern vorliegen, bzw. die Haftung schlecht ist. Im ersten Fall geht c gegen null und l_F gegen unendlich. Die Faserfestigkeit wird in beiden Fällen nicht für die GFK-Festigkeit restlos ausgenutzt.

Abbildung 4. zeigt zwei Ringe, einen mit der unerwünschten Delamination, den anderen mit der zweiten Versagensart. Die entsprechenden Abbildungen von KOSSIRA zeigen stets Delamination, d. h. die eigentlich vorhandene Faserfestigkeit war noch nicht ausgenutzt.

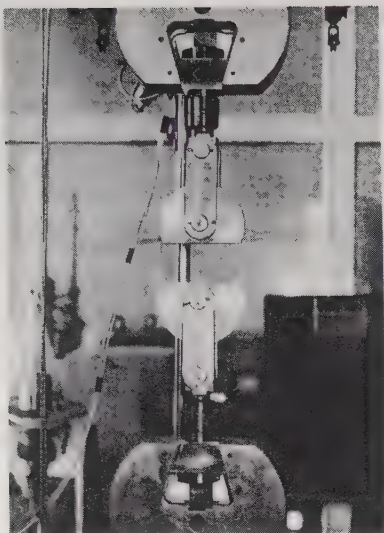


Abb. 2.1.: Ring in der Zugprüfmaschine

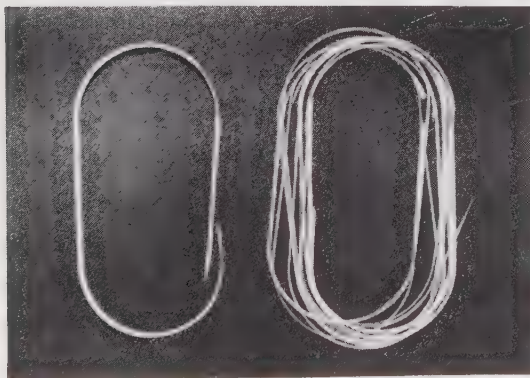


Abb. 4.: Bruchbilder zweier GFK-Ringe, links ohne und rechts mit Delamination

Die zweite Versagensart setzt voraus, daß die Haftung erhalten bleibt. Eine weitere Voraussetzung ist, daß innerhalb der von KOSSIRA beschriebenen Übertragungslänge⁺ l_{ij} mindestens zwei Brüche auf einer Faser auftreten, bzw. daß innerhalb der Wechselwirkungslänge l_W ⁺ ein $n + 1$. Bruch bei n beteiligten Fasern auftritt.

Das heißt für eine Faser: l_F ist kleiner als l_{ij} ;

für n Fasern: l_F ist kleiner als l_W .

(Nach der allgemeinen Anschauung beginnt ein Bruch an einem Oberflächenfehler.) Ist die Mindestzahl von Brüchen

⁺ Unter der Übertragungslänge versteht man eine Mindestfaserlänge, die garantiert, daß die auf den GFK aufgegebene spezifische Zuglast mindestens an einem Punkt in die Faser eingeleitet wird. SCHUSTER gibt diese Länge mit 20 Faserdurchmessern an. KOSSIRA hat nun für eine bestimmte Anordnung von Fasern auch eine Wechselwirkungslänge l_W angegeben. Diese definiert den Bereich, der für diese Faseranordnung unter Berücksichtigung der l_{ij} je Faser einen Bruch erlaubt, ohne daß der GFK an Tragfähigkeit verliert. Tritt innerhalb von l_W ein weiterer Bruch an irgendeiner der beteiligten Fasern auf, erfolgt eine GFK-Festigkeitsminderung.

auf den Längen l_U bzw. l_W für die Festigkeitsminderung erreicht, tritt ein weiteres Kriterium für die GFK-Schwächung hinzu: die Fehlergröße c auf der Glasoberfläche.

Diese Größe c ist bei einer reinen Einzelfaser im Zugversuch nach der IRWIN-OROWAN Gleichung $\sigma_{BE} = \sqrt{2E\gamma/\pi c}$, E E-Modul und γ Oberflächenenergie, mitentscheidend für die Bruchspannung σ_{BE} . Die GFK-Probe wird also leicht zerstört, wenn alle Fehler im Bereich l_U bzw. l_W groß sind. Das bedeutet, daß die IRWIN-OROWAN Gleichung mit einer weiteren Häufigkeitsbedingung gekoppelt ist.

Solange die Zahl der Brüche in den Bereichen l_U bzw. l_W die Zahl der Fasern nicht überschreitet - bei höchstens einem Bruch je Faser - kommt die IRWIN-OROWAN Gleichung im Verbundwerkstoff nicht zum Tragen.

Tritt die zweite Versagensart auf, wird die Glasfaserfestigkeit restlos ausgenützt.

Die dritte kombinierte und häufigste Versagensart bei den eigenen Versuchen wird im Wesentlichen bestimmt durch das Wechselspiel zwischen Güte der Haftung, ausgedrückt durch l_A , und dem **Kerbenabstand** auf der Faser, ausgedrückt durch l_F .

Je größer l_A (um so kleiner die Haftung), um so eher wird ein Fehler erfaßt und der F a s e r b r u c h tritt ein, wenn l_F konstant gehalten wird. Bei konstantem l_A wird ein Faserbruch um so seltener, je größer l_F wird. Mit wachsendem l_F steigt die Wahrscheinlichkeit der D e l a m i n a t i o n .

Die im Kapitel 2 gefundenen "wirksamen Glasfaserfestigkeiten" sind nicht die "inneren Festigkeiten" der Fasern, sondern resultieren aus den Wechselwirkungen des Verbundwerkstoffes.

Die Größen l_A , l_F und c , die die GFK-Festigkeit beeinflussen, lassen sich auf andere Faktoren zurückführen wie z. B.:

Die Ausreißlänge l_A ist eine Funktion

1. des Glases,

1.1. der chemischen Glasoberflächenzusammensetzung,

1.2. des Glasoberflächenzustandes

z. B. Kristallisationsneigung

z. B. adsorbierte Wasserschicht

z. B. Rauhtiefe;

2. der Kunststoffe,

2.1. der Matrix,

z. B. **chemischer Aufbau (Epoxide, UP)**

z. B. Zustand (kristallisierter oder **gequollener** Kunststoff)

2.2. der Schlichte,

z. B. Chemismus

z.B. Menge

z. B. Wassergehalt.

Der mittlere Fehlerabstand l_F ist eine Funktion der Glasoberfläche

1. der chemischen Zusammensetzung

2. des Zustandes.

Die Fehlergröße c ist eine Funktion des Oberflächenzustandes der Fasern.

Es wurde erläutert, daß die Größen l_A und l_F gegenläufige Wirkung auf die Bruchspannung von GFK besitzen.

Nun sieht man, daß beide Größen teilweise Funktionen der gleichen Parameter wie z. B. der chemischen Zusammensetzung der Glasoberfläche sind.

Im Folgenden werden die wirksamen Glasfaserfestigkeiten aus den GFK-Messungen den mittleren Festigkeiten gegenübergestellt, die an den Vielfaserproben ohne Kunststoffmatrix gemessen wurden.

Tafel 6 Vergleich der Faserfestigkeiten (kp/mm^2)
in GFK und im reinen Zustand

Glas		IX	X	A
reine Fasern		98,0	150,2	151,2
WGF, N_2 und Silan	WGF	292,0	149,7	188,7
WGF, Silan	der	320,3	173,4	206,8
WGF, Silanemulsion	GFK	315,6	159,8	214,3
WGF, Ausgelaugt	Mes-	172,5	136,7	115,8
WGF, ohne Schlichte	sungen	---	---	98,6

Der kleinen Tafel entnimmt man leicht, daß die WGF in der Regel über den Festigkeiten der reinen Fasern liegen. Das wundert nicht, denn die Festigkeiten der reinen Fasern lassen sich unter den Gesichtspunkten dieses Kapitels als Festigkeiten von Fasern interpretieren, deren Ausreißlänge l_A gleich der geprüften Faserlänge (z. B. 100 mm) sind. Daß auf einer größeren Länge größere Fehler c vorkommen als auf einer kleinen Länge, ist sehr wahrscheinlich.

Der kleinen Tafel kann man auch entnehmen, daß das Glas X auf Grund seines schon erläuterten inerten Charakters (Kapitel 1) fast keine Verbesserung seiner Festigkeit im GFK erfährt. Gleiches gilt für das A-Glas ohne Schlichte.

Hier fällt offensichtlich noch die schädigende Wirkung des Herstellungsprozesses ins Gewicht, so daß die Festigkeit unter die der reinen Faser absinkt.

Noch eine abschließende Bemerkung:

Es ist eine Prüfmethode denkbar, bei der die Ausreißlänge l_A systematisch variiert werden kann. Damit könnte der mittlere Fehlerabstand von Fehlern, die zu Brüchen führen, ermittelt werden.

5. AUFBAU OBERFLÄCHENNAHER SCHICHTEN DER GLASFASER

In chronologischer Reihenfolge werden die in der Arbeit vorkommenden Hinweise für eine Veränderung der Glasfaseroberfläche gegenüber der massiven Glasfaser vorgestellt.

Die GFK-Festigkeiten sind besser, wenn die Gläser Na_2O enthalten. Die bei der Auslaugung der Fasern angefallenen wässrigen Auszüge wurden auf Na_2O analysiert. Überproportionale Alkalimengen fanden sich bei Auslaugungen, bei denen das Bad längere Zeit und bei höheren Temperaturen gehalten wurde. Man konnte den Eindruck gewinnen, daß eine Schutzschicht durchstoßen worden sei.

Einen Hinweis auf eine Schutzschicht gab auch die Probe E A 9L der Vielfaserproben. Diese Probe wurde vor dem Zerreißen ausgelaugt und zeigt trotzdem gegenüber den beiden vergleichbaren A-Glas-Proben keinen Festigkeitsabfall, obwohl man dies wegen der Kerbbildung erwarten müßte.

Die A-Glas-Proben haben von den Vielfaserproben die größte durchschnittliche Festigkeit.

Das Na_2O hat offenbar zwei Wirkungen auf die Glasfaserfestigkeit. Einerseits mindert es durch Auflockerung der Glasstruktur die innere Festigkeit des Glases. Anderer-

seits steigert es die Festigkeit der Fasern im GFK. Man kann dies so erklären, daß die innere Festigkeit nicht bei den Messungen erfaßt wird, da in einem Festigkeitsbereich gemessen wird, der etwa um den Faktor drei unter dem Bereich der inneren Glasfestigkeit liegt. Im Bereich der gemessenen Festigkeiten werden die erzielten Werte im wesentlichen durch die Oberflächeneigenschaften der Fasern bestimmt (Kapitel 4).

Während die Wirkung von Na_2O im GFK über die Wechselwirkung an der Kontaktfläche eindeutig positiv ist, ist der Einfluß auf die Festigkeit in der Vielfaserprobe mehrdeutig.

Schließlich seien noch einige Literaturhinweise zitiert:

Nach BARTENEV soll eine 0,01 (μ) starke Oberflächenschicht vorliegen, die durch verschiedenartige Risse gekennzeichnet ist.

Nach thermodynamischen Gesichtspunkten muß man mit einer chemischen Veränderung der Oberflächenschicht rechnen.

Die GIBBSsche Adsorptions-Isotherme (24) gibt an:

$$a = - \frac{c}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{oder} \quad - a \cdot \ln c = \frac{\sigma}{RT}$$

a = Abweichung der Zahl der gelösten Mole in der Oberfläche von der Zahl der Mole in der Flüssigkeit

c = Durchschnittskonzentration; σ = Oberflächenspannung.

Die Gleichung gibt an, in welchem Maße sich Moleküle einer gelösten Substanz in der Oberfläche des Lösungsmittels anreichern.

LÜBER (25) hat aus Auslaugungsversuchen geschlossen, daß Alkalien in getemperten Glasplättchen in der Oberfläche angereichert werden, weil sie die Oberflächenspannung vermindern. Nach WEYL (26) dürften solche Effekte nur wenige Ångström in das Glas hineinreichen. Er versucht die etwas dickeren Schichten erhöhter Alkalikonzentration mit Wärmespannungen bei der Herstellung zu erläutern.

Diese Gründe waren der Anlaß, die Oberflächenschichten zu untersuchen. Um in die Tiefe der Probe vorzudringen, wurden Ätzungen mit Flußsäure geplant, die nur dünnste Schichten abtragen sollten. **Die wässrigen Lösungen wurden naßchemisch analysiert.**

5.1. Durchführung der Ätzversuche

Untersucht wurden Glasfasern aller drei oben genannten Glassorten üblichen Durchmessers von ca. zehn Mikrometern. Die frisch gezogenen, endlosen, unbehandelten Fasern gelangten von der Wickeltrommel ohne Berührung in einen Teflonbehälter. Die wenigen Quadratmikrometer Bruchoberfläche der Fasern erzeugen keinen Fehler, wenn man sie mit den ca. 2000 (cm²) Fasermantelfläche einer

Probe vergleicht. Um Unterschiede zwischen Glasfasern und massivem Glas zu erkennen, wurden auch an frischem A-Glasgries von 0,1 bis 0,25 (mm) Korngröße Ätzserien vorgenommen. Die verwendeten Flußsäuren hatten einen HF-Gehalt zwischen 0,025 und 0,5 Gewichtsprozent.

Die Ätzraten wurden an einzelnen Fasern in Vorversuchen bestimmt, s. Abbildung 5.1.1. im Anhang. Den weiteren Bildern 5.1. kann man die unterschiedliche Wirkung von Ätzung und Auslaugung entnehmen, sowie erkennen, daß die Flußsäureätzung flächenhaft abträgt.

Eine Probe wurde mehrmals nacheinander abgeätzt, mit destilliertem Wasser gespült, bei 110°C getrocknet und gewogen. Die wässrigen Lösungen wurden auf SiO_2 und Na_2O analysiert. Dies geschah bei Natrium mit der Natriumelektrode, mit einer Nachweisgrenze bei 10^{-5} normaler Lösung.

Die Kieselsäure wurde nach der photometrischen Methode (Molybdänblau) gemessen. Die ermittelten Mengen, ihre Verhältnisse und Summenkurven sind gegen die Ätzdauer aufgetragen.

5.2. Ergebnisse der Ätzversuche

Abbildung 5.2.1. zeigt die Ergebnisse einer Ätzserie an A-Glasgries der Siebfraktion zwischen 0,063 und 0,125 mm.

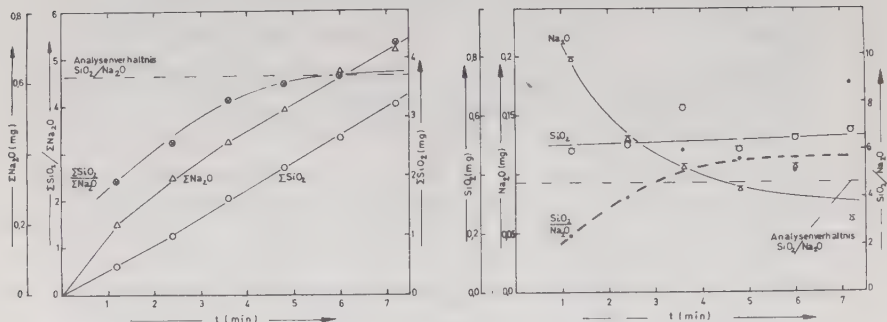


Abb. 5.2.1.: Ergebnisse der Ätzserie an A-Glasgries mit 0,025 %-iger HF

Die Ätzung wurde mit 0,025 prozentiger Flußsäure bei Zimmertemperatur durchgeführt. Bild a zeigt etwa gleichbleibende SiO_2 -Mengen pro Ätzung, was sich auch in der Summenkurve in Bild b durch einen nahezu linearen Verlauf äußert.

Die Na_2O -Menge pro Ätzung nimmt von der Oberfläche her ab, so daß der Quotient $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ zunächst zunimmt und sich in der Nähe des Wertes 4,62 einschwingt. Dieser Wert ist durch die Vollanalyse des A-Glases gegeben und in den Bildern a und b eingezeichnet ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Analysenverhältnis).

Im Folgenden wird der Begriff "Ätzrate" häufig gebraucht. Die Ätzrate sei die Abtragung einer **SiO₂-Schicht in der Zeiteinheit**. Weil SiO₂ mit 71 Gew.-Prozent die Matrix des Glases bildet, ist mit der Abtragung die Auflösung der Alkalien und der restlichen Bestandteile verbunden.

Die Kurven zeigen deutlich, daß SiO₂ und Na₂O verschieden abgebaut werden, und zwar das Na₂O in einer Art Auslaugung schneller als das SiO₂. Dieser selektive Abbau der Oxide führt erst nach einiger Zeit zu einem gleich schnellen Abbaufortschritt von SiO₂ und Na₂O. Der Abbaufortschritt von Na₂O wird nur deshalb so klein wie der des SiO₂, weil das Alkali aus einer gewissen Tiefe des Glases heraus-transportiert werden muß. Der Transportweg ist die entscheidende Hemmung. Im Verhältnis SiO₂/Na₂O zeigt sich das Gleichgewicht nach vier bis fünf Minuten, im Summenverhältnis nach ca. sieben Minuten.

Der verschiedenartige Abbau des SiO₂ und des Na₂O wird immer stattfinden. Nur ist er mit seinen quantitativen Auswirkungen nicht mehr zu beobachten, wenn der Abbaufortschritt für beide Komponenten gleich groß wird.

Abbildung 5.2.2. zeigt die Ergebnisse einer Ätzserie an A-Glasfasern, die mit 0,025 prozentiger Flußsäure begonnen wurde, dann aber wegen vermeintlich verschwindender Ätzraten mit 0,1 prozentiger Flußsäure fortgesetzt

wurde. Man erkennt an der SiO_2 -Menge und - in vermindertem Maße - der Na_2O -Menge, daß nach ein bis zwei Minuten eine entschiedene Hemmung des Abtrages einsetzt.

Als Arbeitshypothese wird eine SiO_2 -reiche Schicht vorgeschlagen, die im Bereich der verminderten Ätzraten liegt. In diesem Bereich ist das Glas resistenter, und das kann nur der SiO_2 -Reichtum sein.

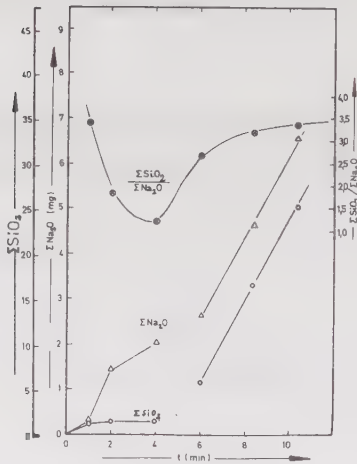


Abb. 5.2.2.: Ergebnisse der Ätzserien an A-Glasfasern mit 0,025 %-iger HF zu Beginn (0-4 min) und 0,1 %-iger HF am Ende

In der Abbildung 5.2.3.a sind die Ergebnisse eines Versuches wiedergegeben, bei dem die Glasfasern acht Mal nacheinander je eine Minute mit 0,025 prozentiger Flußsäure abgeätzt wurden.

Wieder beginnt nach einer Gesamtätzzeit von zwei Minuten eine resistente d. h. SiO_2 -reiche Schicht dem Flußsäureangriff entgegenzuwirken.

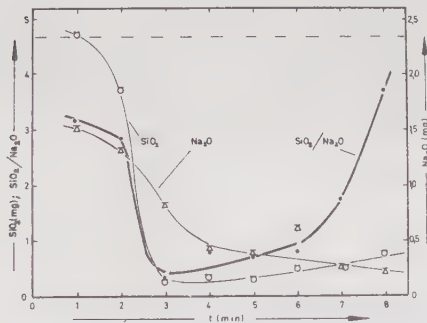


Abb. 5.2.3.a Ergebnisse der Ätzserie an A-Glasfasern mit 0,025 %-iger Flußsäure

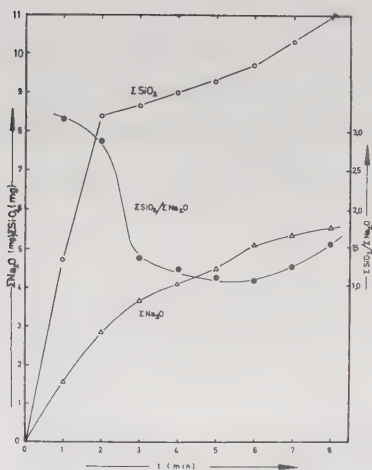


Abb. 5.2.3.b: Ergebnisse der Ätzserien an A-Glasfasern mit 0,025 %-iger Flußsäure

Im Folgenden soll zunächst die SiO_2 -Kurve diskutiert werden. Sie ist nach der Darstellungsart von HASEGAWA(27) im halblogarithmischen Netz aufgetragen, Abb. 5.2.4.a.

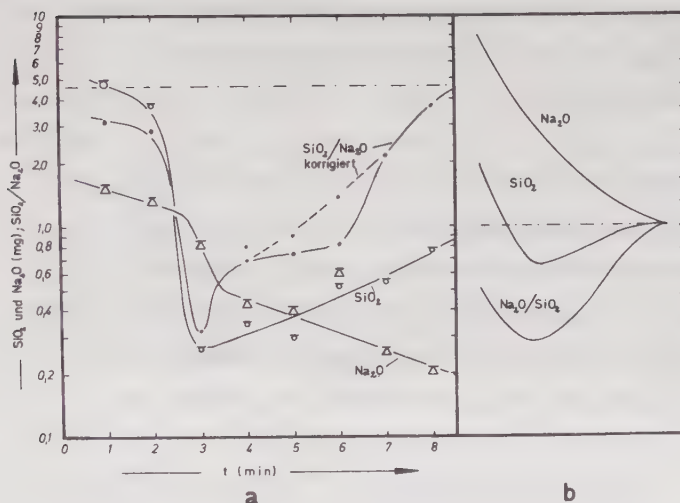


Abb. 5.2.4. a) Ergebnisse der Ätzserie an A-Glasfasern mit 0,025 %-iger Flußsäure im halblogarithmischen Netz
 b) Schematische Darstellung der Ätzkurven in einem Netz mit linearer Teilung der Ordinate; die Kurven sind auf die Gleichgewichtswerte normiert

Die geringsten Ätzraten finden wir im Bereich von drei bis sechs Minuten. Zu größeren Zeiten hin steigt die Ätzrate an; aber wesentlich größere Ätzraten findet man zu Beginn der Ätzserie. Vergleichsweise werden am Glasgries bis zur äußersten Oberfläche konstante SiO_2 -Mengen abgetragen. Der Einfluß einer durch Brüche gestörten Oberfläche ist am Gries nicht zu erkennen.

Nach LÖFFLER (28), der Ätzraten an Fenstergläsern verschiedener Zusammensetzung gemessen hat, sinken die Ätzraten mit wachsendem SiO_2 -Gehalt. Demnach und nach den eigenen Meßwerten muß man schließen, daß die Reihenfolge der Schichten (mit kontinuierlichen Übergängen) von A-Glasfasern von außen nach innen lautet:

SiO_2 -arme Schicht,
 SiO_2 -reiche Schicht und
Faserkern mit durchschnittlichem
 SiO_2 -Gehalt.

Die Na_2O -Kurve ist schwieriger zu interpretieren, weil hier der **A u s l a u g u n g s e f f e k t**, Abbildungen 5.2.1. und 5.2.4.b, der normalen Auflösung überlagert ist und den Charakter der Kurve

bestimmt. Sie fällt wahrscheinlich nach der Art eines $\sqrt{t}$ - Gesetzes von hohen zu niederen Werten ab.

Das Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}^+$ wird in erster Linie durch die Kieselsäurewerte bestimmt, die nach acht Minuten Ätzzeit schon einem Grenzwert entgegenstreben, der bei knapp 1(mg) SiO_2 pro Ätzung liegen muß. Auch die Natriumwerte streben einem Grenzwert zu, der bei 0,2(mg) pro Ätzung liegen muß. Dies kann man dem Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ entnehmen, das nach acht Minuten Gesamtätzzeit fast den Analysenwert von 4,62 erreicht hat. In der logarithmischen Darstellung in Abbildung 5.2.4.a wird dies besonders deutlich.

Abbildung 5.2.4.b enthält in einer normierten Modellskizze der anfallenden Oxidmengen das Resultat aus einer Quotientenbildung von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Das Resultat aus dem Modell entspricht der Kurve von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ in Abbildung 5.2.3.a.

⁺ Die Bildung eines Verhältnisses $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ist insofern ungewöhnlich, da die verschiedenen Abbauweisen einerseits von SiO_2 - durch chemische Reaktion - andererseits von Na^+ - durch Ionenaustausch - verglichen werden. (Ein Verhältnis von SiO_2 /Gesamtmenge wäre weniger problematisch.)

Der Abbildung 5.2.4.a ist noch ein interessanter Hinweis bezüglich der Na_2O -Kurve zu entnehmen.

Eine exponentielle Kurve erscheint im halblogarithmischen Netz als Gerade. Die Na_2O -Kurve kann bis zur Einstellung des Gleichgewichtes als exponentielle Kurve betrachtet werden ($\sqrt{t}$ - Gesetz). Die von einem homogenen Glas, wie etwa vom Glasgries, abgebauten Na^+ -Mengen ergäben im halblogarithmischen Netz eingetragen - eine Gerade bis zur Einstellung des Gleichgewichtes. Die wenigen Punkte in Abbildung 5.2.4.a deuten aber zwei Geraden und damit zwei Glassorten an. (Eine dritte verschwindet vermutlich wegen der nicht ausreichenden Genauigkeit.) Verlängert man die erste Teilgerade bis zum Gleichgewichtswert (0,2), dann erkennt man, daß die Einstellungszeit bis zum Gleichgewicht länger ist als bei der zweiten Teilgeraden. Das bedeutet aber, daß das oberflächennähere Glas schneller abgeätzt wird als das darunterliegende, das resistenter ist. Zur Erläuterung sei folgende Modellvorstellung gegeben:

Man kann sich eine Na^+ - und eine SiO_2 -Abbaufont vorstellen. (Letztere ist mit der Glasoberfläche identisch.) Die Na^+ -Front liegt in Innern des Glases. Der Abstand zwischen ihr und der Glasoberfläche (SiO_2 -Front) ist der maximale Diffusionsweg der Na^+ -Ionen. Durch das Voranschreiten der SiO_2 -Front wird der Diffusionsweg für Na^+ verkürzt.^x (Es wird sich jedoch nach einiger Zeit ein dynamisches Gleichgewicht mit konstantem Abstand der Fronten einstellen.)

Bei schnell voranschreitender SiO_2 -Front wird viel Na^+

^x Die Natriumfront wandert natürlich auch.

in Lösung gehen und die Gleichgewichtseinstellung länger dauern, Abb.5.2.4.a linker Na_2O -Kurvenast, als bei langsamerem SiO_2 -Abbau, rechter Kurvenast.

In Abbildung 5.2.5. sind die Ergebnisse einer Ätzserie an A-Glasfasern mit 0,2 prozentiger Flußsäure dargestellt. Man sieht, daß die chemisch unterschiedlichen Schichten fast nicht mehr erfaßt werden können.

An den Gläsern IX und X wurden ebenfalls Ätzserien durchgeführt. Ungewöhnliche Veränderungen, etwa im Sinne der kieselensäurereichen Schicht, konnten nur bei Glas IX in sehr geringem Maße festgestellt werden. Da eine Ver-

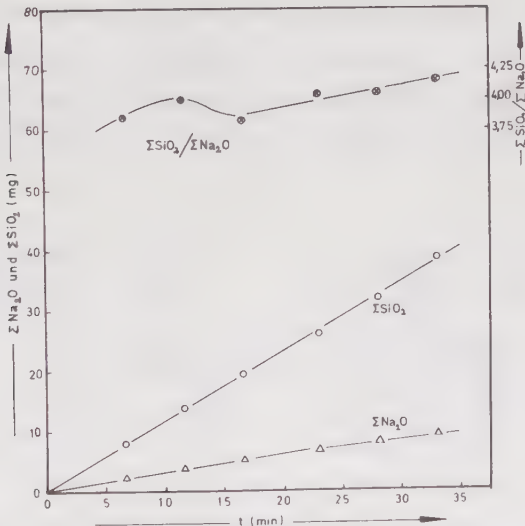


Abb. 5.2.5. Ergebnisse der Ätzserie an A-Glasfasern mit 0,2 %iger Flußsäure

gleichsmessung an Griesen nicht vorliegt, kann eine Interpretation nicht gewagt werden.

5.3. Modell der oberflächennahen Schichten

Die Ätzversuche haben eine schichtenweise Veränderung der chemischen Zusammensetzung der A-Glasfasern nahe ihrer Oberfläche ergeben. Ein einfacher Modellfall zur Erklärung kann eine chemische Separation sein. Hierbei verschieben sich die örtlichen Konzentrationen der Oxide gegenüber den Durchschnittswerten.

Ausgehend von dem niederen SiO_2 -Gehalt an der Oberfläche, dem hohen SiO_2 -Gehalt in der folgenden Schicht und dem durchschnittlichen Gehalt im Faserkern folgt das auf den Durchschnittsgehalt normierte Konzentrationsprofil der Kieselsäure in Abbildung 5.3.1..

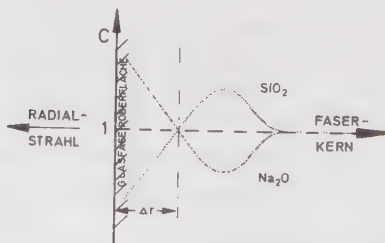


Abb. 5.3.1.: Modell der oberflächennahen Schichten

Das Modell wurde aus den Ätzzraten der Kieselsäure gefol-
gert, und es wurde nicht aus gemessenen SiO_2 -Konzentra-
tionen aufgestellt. Weitere Schlüsse führen zum Na_2O -Pro-
fil. (Die gemessenen Na_2O -Werte können wegen des Auslau-
gungseffektes nicht in diesem Zusammenhang verwendet wer-
den.) Einmal wird angenommen, daß die ~13 Gew.% übriger
Oxide die Ätzzraten - und damit das SiO_2 -Profil - nicht
wesentlich beeinflussen(28). Zum anderen wird angenommen,
daß diese Oxide die Na_2O -Konzentrationen durch ihre ei-
gene Abweichung vom Normwert nicht wesentlich verschieben.
Unter diesen Voraussetzungen muß das Na_2O -Konzentrations-
profil in entgegengesetzter Weise wie die Kieselsäure von
der Durchschnittskonzentration abweichen.

Aus dem Modell und den Ätzzraten ergibt sich die Tiefe Δr ,
in der die kieselssäurereiche Schicht beginnt. Die Dichte
 ρ_R der Randzone der Faser unterscheidet sich von der Durch-
schnittsdichte ρ_D der Faser nur um wenige Prozent.

$$\rho_R \approx \rho_D$$

$$\rho_R = \frac{\text{Abgeätztes Gewicht } G_R}{\text{Abgeätztes Volumen}} ; \quad \rho_D = \frac{\text{Gewicht der Probe } G_D}{\text{Volumen der Probe}}$$

Gerechnet wird mit den Werten zur Abbildung 5.2.3..

$$\frac{G_R}{L \cdot \pi \cdot (r_a^2 - r_1^2)} = \frac{G_D}{L \cdot \pi \cdot r_a^2} ; \quad r_1 = r_a \cdot \sqrt{1 - \frac{G_R}{G_D}} ;$$

$$r_1 = 0,9943 r_a ; \text{ mit } r_a = 5(\mu\text{m}) \text{ folgt } \Delta r = r_a - r_1 = 285(\text{\AA}) ;$$

Da G_R wegen der Auslaugung der Alkalien und Erdalkalien tendenziell zu groß vorgetäuscht wird, darf man den Beginn der kieselsäurereichen Schicht etwa 250 Ångström unter der Glasfaseroberfläche erwarten.

Die Ursache der chemischen Separation muß man⁺ lokal in der Düse oder in der Zwiebel suchen. Da in der Düse selbst recht einfache Verhältnisse, wie laminare Strömung und geringer kontinuierlicher Temperaturabfall vorliegen, überdies Glasfaserziehen auch direkt aus der Schmelze möglich ist, kann angenommen werden, daß die Düse als Ort der Separation ausscheidet.

So bleibt die Zwiebel als lokale Ursache der Separation. Die stabile Zwiebel wird durch ein kompliziertes System von Kräften - Oberflächenspannung, Zugkraft, Schwerkraft - und Zuständen - Temperatur, Viskosität, Geschwindigkeit, Beschleunigung, Konvektion und Strahlung - aufrecht erhalten.

Auf Grund des radialen Temperaturabfalles von innen nach außen, muß man außen mit hohen Zähigkeiten rechnen, die durch das Umsetzen von Scher- in Dehnungsviskosität (29) noch erhöht werden. Unter der an der Zwiebel angreifenden Kraft und den radial veränderlichen Zähigkeiten entstehen radial veränderliche Strömungsgeschwindigkeiten v in der

⁺ beim Faserziehen

Zwiebel, die wiederum eine Verteilung von Scherspannungen erzeugen.

Die höchsten Scherspannungen treten dicht unter der Oberfläche der Zwiebel auf, weil hier die größten Temperatur- und Viskositätsgradienten liegen, und zusätzlich die Umsetzung von Scher- in Dehnungviskosität⁺ (29) hier stattfindet. Da das Scherspannungsmaximum in der Düse selbst noch direkt an der Düsenwandung liegt, muß man ein Wandern des Spannungsmaximums annehmen; und zwar wandert es gleichzeitig vom Äußersten lichten Radius der Düse bis dicht unter die Oberfläche der Zwiebel (im Extremfall des Faserradius) und vom Düsenende bis zum dünnsten Teil der Zwiebel, sprich Faser.⁺⁺

Die Glasschmelze verliert im starken Scherspannungsfeld ihren isotropen Charakter. Die "einzelnen Schichten", Abbildung 5.3.2., gleiten aneinander vorbei; Bindungen werden in vermehrter Zahl an den "Gleitebenen" aufgerissen. Während einer "einzelnen Schicht" in Ziehrichtung ihren bisherigen Charakter - nämlich den der mehr oder weniger isotropen Schmelze - beibehält, ist sie an den

⁺ Diese Umsetzung ist das Resultat des Überganges von einer Newtonschen zu einer Navier-Stokesschen Flüssigkeit.

⁺⁺ Der an der Oberfläche verbleibende Betrag der Scher- oder Dehnspannung ist ein Maß für die Oberflächenneubildung.

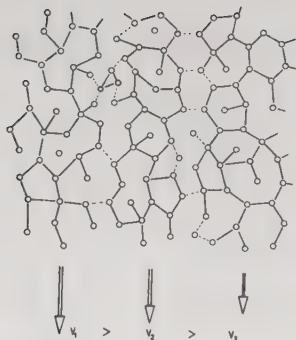


Abb. 5.3.2.: Ausschnittsweise schematische Darstellung des randlichen Scherspannungsfeldes durch Geschwindigkeitsunterschiede des Glasstromes in der Zwiebel.

Flanken offener. So können z. B. Na^+ -Ionen unter äußerst geringem Energieaufwand von einer Schicht zur anderen übertreten. Zudem wird die von BRÜCKNER (30) genannte Ausrichtung der Si-O-Ringe in Ziehrichtung stattfinden, so daß senkrecht zu diesen entstandenen Ketten ein starker Strom von Alkaliionen fließen kann.

Ursache eines solchen Alkalistromes könnte der radiale (und achsiale) Temperaturgradient sein oder könnte die

Alkaliverdampfung bei gleichzeitiger Phasengrenzhemmung⁺ im Bereich der Zwiebel sein⁺⁺, womit andere Möglichkeiten nicht ausgeschlossen sein sollen.

Die Abschätzung der lokalen Verteilung des Scherspannungsfeldes und die vorgetragene phänomenologische Betrachtung erleichtern das Verständnis der chemischen Separation.

Bei vorhandener Natriumstromsenke ist die mittlere Verweilzeit im stark gescherten Bereich kürzer (der Diffusionskoeffizient größer) als in einem schwach gescherten Bereich. Das hat zur Folge, daß der kieselsäurereichste Bereich dort liegt, wo während des Ziehens in der Zwiebel die größten Scherspannungen vorlagen.

⁺ Wenn in diesem Falle keine Phasengrenzhemmung vorläge, müßten die SiO₂-reichsten Partien direkt an der Faseroberfläche liegen.

⁺⁺ Die Diffusionskonstante des Na⁺-Ions (31) von ca. 10⁻⁵ (cm²/sec) würde genügen, um bei entsprechenden Temperaturen und Zeiten Wanderungswege von mehreren hundert Ångström hervorzurufen. (Größenordnungen: 1200°C, 10⁻⁶ sec)

6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Untersuchungen an GFK, an reinen Vielfaserproben und an den Glasfaseroberflächenschichten haben als gemeinsamen Hintergrund, Kenntnisse über die Festigkeit und das Verhalten der Glasfaser als solcher und bei ihrer Anwendung im Verbundwerkstoff zu sammeln. Insbesondere die Ergebnisse der Ätzversuche tragen zum Verständnis der GFK-Festigkeit bei.

6.1. Erläuterung der GFK-Festigkeit

Die Abbildung 2.3.1. zeigt bei saurer Auslaugung (pH 4) der A-Glasfasern die größte noch verbliebene Festigkeit, in Abbildung 2.3.2. rechte Spalte.

Bis zur SiO_2 -reichen Schicht wird Natrium bei pH 4 aus der Glasoberfläche ausgelaugt. An der SiO_2 -reichen Schicht kommt die Auslaugung zum Stehen oder wird doch erheblich verlangsamt, weil das Glas an dieser Stelle gegen sauren Angriff resistent ist und kaum noch abgetragen wird. Die Auslaugung ist mit einer festigkeitsmindernden Kerbwirkung verbunden.

Erwähnt sei der Einfluß des Ionenaustausches von Natrium gegen Wasserstoff, der in der Regel Zugspannungen erzeugt. (32) Findet dieser Austausch in der SiO_2 -reichen Schicht statt, werden die dort herrschenden Druckspannungen vermindert. Es hängt nun vom resultierenden Spannungsbetrag ab, in welchem Maße die durch Auslaugungen hervorgerufenen

Kerbwirkungen gemindert werden.

Eine basische Auslaugung wird zunächst wegen der stark alkalihaltigen Oberflächenschicht nicht sehr wirksam sein, aber die kieselensäurereiche Schicht wird nach langer Auslaugungsdauer erreicht und stellt dann keine Hemmung mehr dar.

Die Aussagen der Abbildung 2.3.2. seien wie folgt zusammengefaßt:

1. Primärer Gesichtspunkt für die GFK-Festigkeit ist die Silanbedeckung der Glasoberfläche.

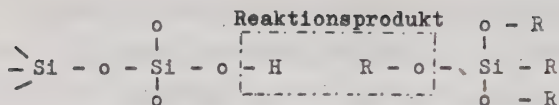
Beispiel: Der Meßwert von $154(\text{kp/mm}^2)$ für AGFK in Spalte zwei wurde wiederholt gemessen. Erst eine Apparaturänderung brachte den erwarteten Wert von ca. $220(\text{kp/mm}^2)$. Verändert wurde die Länge der Benetzungsnase, über die Schlichte und Fasern gemeinsam laufen. Mit der größeren Benetzungsstrecke wird eine bessere Faserbedeckung und damit ein häufigerer Kontakt von Glas und Harz erreicht.

Zu hohe Silangehalte ergeben ein Gleiten der Fasern im Kunststoff, was Messungen bestätigen.

2. Mangelndes Wasser mindert den Kontakt Silan - Glas.

Diese qualitative Aussage wird unter Punkt 3. durch eine quantitative Aussage ergänzt. Die Si - O - Bindung wird nicht durch Protonen gestört, so daß die Energie zur Herstellung einer

Bindung Glas - Silan



Glasoberfläche

Silan

höher liegt als im gestörten Zustand.

3. Die "Aufbereitung" der Glasoberfläche steigt mit zunehmendem Wassergehalt, weil wieder die Zahl der Kontaktstellen erhöht wird. Dieser Verbesserung wirkt die Kerbbildung festigkeitsmindernd entgegen.

4. Eine Säureentwicklung durch das Aushärten des Kunststoffes kann nicht als ernsthaft schädigend betrachtet werden, wenn Alkali im Glas vorhanden ist. Der Säureentwicklung wirkt die **Natronlauge auf der Faseroberfläche** entgegen.

5. Das Glas X ist gegen alle diese Vorgänge weitgehend inert. Die Alkalifreiheit macht dieses Glas in hohem Maße hydrolytisch beständig, wodurch die Oberflächen-"Aufbereitung" und die Bindungshäufigkeit zwischen Silan und Glas gemindert wird (s. Kapitel 4). Das Glas X weist keine kieselsäurereiche Schicht auf, so daß sich ein Riß sehr geringer Größe unter Last - ohne das Hindernis der **SiO₂-reichen Schicht (mit ihrer Druckspannungszone)** Überwinden zu müssen - ins Innere der Faser fortpflanzen kann.

Eine kieselssäurereiche Schicht dicht unter der Oberfläche der Faser wirkt festigkeitssteigernd, weil sowohl die saure Auslaugung als auch die Rißfortpflanzung gehemmt werden. Man erzielt eine kieselssäurereiche Schicht in Glasfasern mittlerer Qualität (A-Glas) durch einen im Glas vorhandenen Alkaligehalt.

In dieses Schema passen sich die Festigkeiten des Glases IX mit den höchsten gemessenen GFK-Werten gut ein, solange die Auslaugung die SiO_2 -reiche Schicht nicht durchstoßen hat, Abbildung 2.3.2. Spalten 1 bis 3 gegenüber Spalte 4.

6.2. Erläuterungen zur Methode der Vielfaserproben

Die Vielfaserprobe bietet sich mit der Aufspaltung der gemessenen⁺ Festigkeitsverteilung in wenige diskrete Niveaus als rasche Produktionskontrolle von Fasern, insbesondere Glasfaserrovings, an.

Spitzenwerte der Festigkeit von z. B. $400 \text{ (kp/mm}^2\text{)}$ sind mit der Methode wegen der notwendigen Behandlung und der Verfilzung gegen Ende des Zerreißversuches nicht zu ermitteln. Die Methode gestattet also nur, die Festigkeiten der Masse der Fasern zu beurteilen.

6.3. Glasfaserfestigkeit

Die Korrelation der wirksamen Glasfaserfestigkeit in GFK und der an der Vielfaserprobe gemessenen Festigkeit ar-

⁺ kontinuierlichen

beitet heraus, ob eine Faser im Verbund an Festigkeit gewinnt und warum sie an Festigkeit zunimmt. Die Reaktionsfähigkeit der Faser ist eine entscheidende Größe.

Die totale Oberflächenbedeckung der Faser mit Siloxan ist günstig.

Es wird nochmals dargelegt, w a n n eine geschädigte Faser auch für den Verbundwerkstoff eine Schädigung darstellt. Als entscheidende Größen gelten Haftfestigkeit Glas-Harz und Fehlerhäufigkeit **auf der Glasfaser (Kap. 4)**.

6.4. Chemische Separation

Die Entstehung einer kieselsäurereichen Schicht hat Folgen bezüglich des Ausdehnungskoeffizienten (AK). Es gilt:

$$AK_{\text{Faserkern}} > AK_{\text{SiO}_2\text{-reiche Schicht}} < AK_{\text{Faseroberfläche}}.$$

Daraus folgt, daß die SiO_2 -reiche Schicht unter Druckspannungen steht.

In der Literatur wird teilweise gesagt, daß die Glasfaseroberfläche unter Druckspannung steht. Begründet wird dies mit der niedrigeren fiktiven (30) Temperatur des Faserkernes gegenüber der der Faseroberfläche. Die chemische Separation erklärt die Druckspannungen zwanglos.

Als eine Stütze mögen noch die Messungen von MERKER (23) zitiert werden, der Doppelbrechung an alkalihaltigen Glasfasern (Thermometerglas 16^{III}) gemessen hat. Die verschiedenen AK der oberflächennahen Schichten rufen axiale und radiale Spannungen hervor. Wegen $\tau = \eta \cdot D$ und $\gamma = \frac{1}{3} \cdot \frac{K}{f_0} \cdot \frac{1}{v}$ (OEL (33)) wächst die Scherspannung $\tau = k \cdot \sigma$ in der Zwiebel proportional mit der von außen angelegten Spannung $\sigma = K/f_0$. Mit wachsender Scherspannung werden die Si-O-Ringe im Glas zunehmend parallel zur Faserachse ausgerichtet, wodurch die Diffusion der Alkalien senkrecht zur Faserachse in der Nähe der Oberfläche erleichtert wird. Das bedeutet wachsende Separation bei wachsender Scherspannung und damit zunehmende Unterschiede in den AK. Dies hat wieder steigende Doppelbrechung zur Folge. Die direkte Proportionalität von der außen⁺ angelegten Spannung mit der Doppelbrechung hat MERKER gemessen.

⁺ Die außen angelegte Spannung ist gleichbedeutend mit der spezifischen Zugkraft mit der die Faser von der Düse (über die Zwiebel) abgezogen wird.

Unter Umständen ist mit der normalen Doppelbrechung eine Formdoppelbrechung verbunden; die chemische Separation kommt in einem Ringzylinder an der Faseroberfläche vor, dessen Dicke in der Größenordnung der Lichtwellenlänge liegt.

ANHANG

Abbildungen 5.1.1. bis 5.1.3.

Abbildung 5.1.1. zeigt eine A-Glasfaser im Rasterelektronenmikroskop in ca. 3.500 facher Vergrößerung. Diese Faser wurde auf der rechten Seite mit 0,25 %-iger Flußsäure vier Minuten abgeätzt. Auf der linken Seite war die Faser mit Paraffin abgedeckt, und zwar in der Form, daß von links her eine Zunge der nicht abgeätzten Schicht in das abgeätzte Gebiet reicht. Der Durchmesser der Faser bleibt in der rechten Fortsetzung der Faser konstant 15,0 Einheiten, in der linken Fortsetzung 16,0 Einheiten stark. In der Ätzzeit erfolgte ein Abtrag von ca. sieben Prozent des Radius, was einer abgetragenen Schichtdicke von 0,35 (μ) entspricht. Die Lochfraßtiefe im Gebiet der Zunge beträgt demnach ca. 3500 ($\text{\AA}$).

Abbildung 5.1.2. zeigt eine A-Glasfaser im Elektronenmikroskop, die mit 0,2 prozentiger Flußsäure reichlich drei Minuten geätzt wurde (links). Man erkennt deutlich, daß bei dieser starken Säure ein tiefes Oberflächenrelief erzeugt wird. Von einem eher flächenhaften Abtrag kann man bei dem rechten Bild sprechen. Dieses Bild entstand auf dem Elektronenmikroskop bei 40.000 facher Vergrößerung an einer resistenten Faser aus dem Glas X. Die 0,1 prozentige Flußsäure wurde vier Minuten angewendet. Unter geringeren Vergrößerungen erscheint diese Faseroberfläche sehr gleichmäßig.

In Abbildung 5.1.3. sieht man A-Glasfaseroberflächen nach verschiedenen Auslaugungen. Die linke Probe wurde drei Stunden bei pH 4 und 30°C drei Stunden ausgelaugt. Es hat ein wesentlich stärkerer Angriff stattgefunden als bei der im rechten Bild dargestellten Probe. Diese wurde bei Eigen-pH und 30°C für 20 Minuten ausgelaugt.

Die Unterschiede des Angriffes von wässrigen Lösungen mit und ohne Flußsäure auf Gläser werden aus den Abbildungen unmittelbar deutlich.

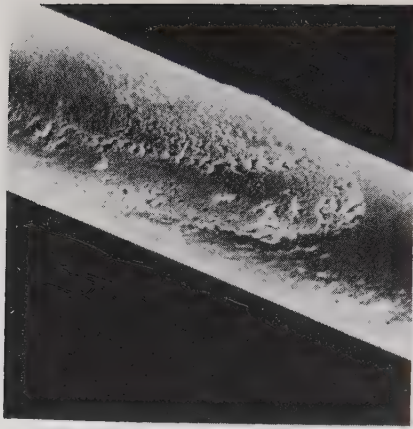


Abb. 5.1.1.: Abgeätzte Glasfaser im REM 3.500 x

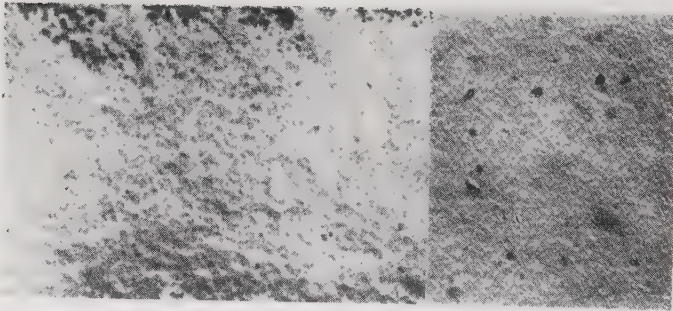


Abb. 5.1.2.: Abgeätzte Glasfasern im Elektronenmikroskop
links 34.000x; rechts 40.000 x 7

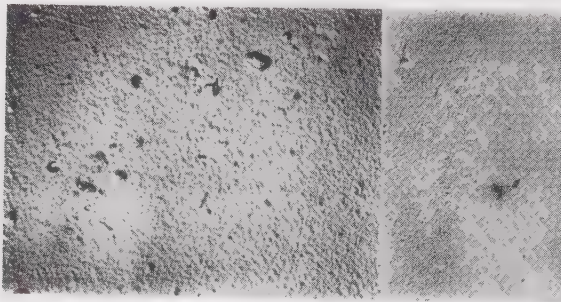
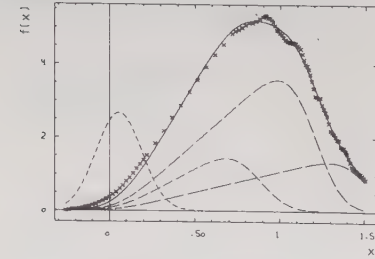


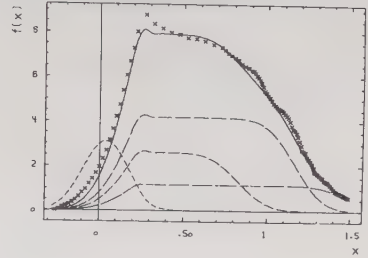
Abb. 5.1.3.: Ausgelaugte Glasfasern im Elektronenmikroskop
je 20.000 x

Abb. 3.4.10. bis 3.4.20.

Optimale Synthetisierungen mehrerer Zerreißkurven der Gläser
A, IX, X durch zwei oder drei Festigkeitsniveaus
Jeweils links ein Kraft-Weg-Diagramm
Jeweils rechts ein Federkonstante-Weg-Diagramm



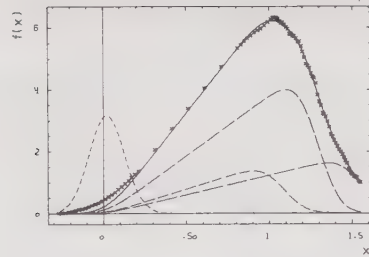
1 Zerreißkurve E IX 1, Instron



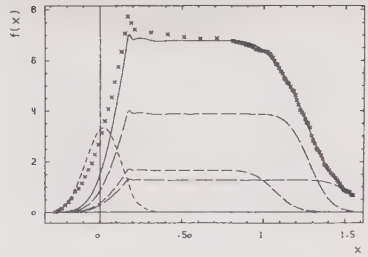
26.11.71

Zerreißkurve E IX 1, Instron

Abb. 3.4.10.



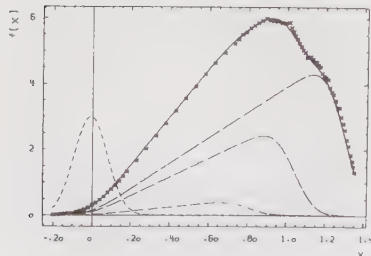
Zerreikurve E IX 2, Instron



13.11.71

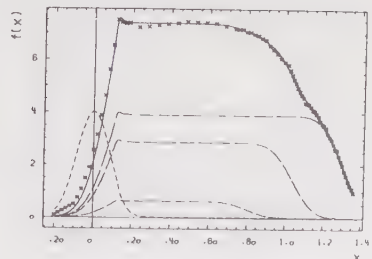
Zerreikurve E IX 2, Instron

Abb. 3.4.11.



11

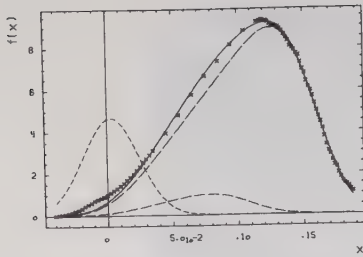
Zerreikurve E IX 3, Instron



13.11.71

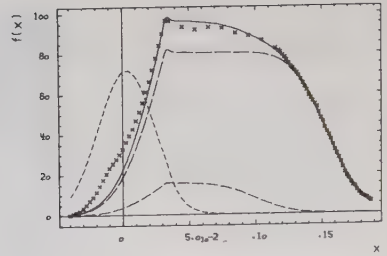
Zerreikurve E IX 3, Instron

Abb. 3.4.12.



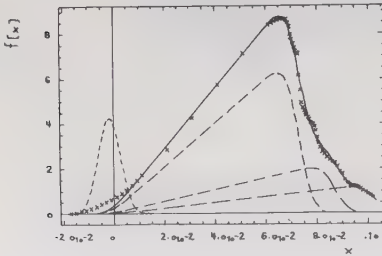
Zerreisskurve EIX 6, Instron

Abb. 3.4.13.:



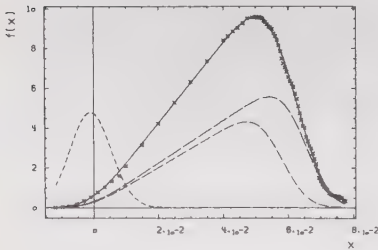
Zerreisskurve EIX 6, Instron

13.11.71



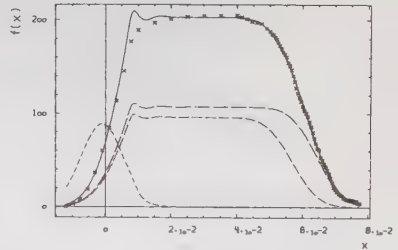
Zerreisskurve E IX 8

Abb. 3.4.14.:



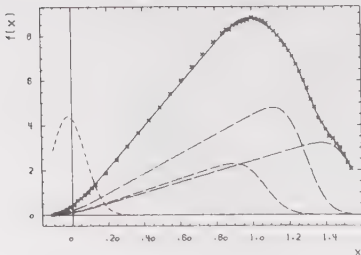
Zerreisskurve E IX 10, Instron

Abb. 3.4.15.:



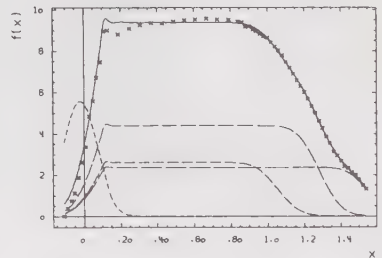
Zerreisskurve E IX 10, Instron

13.11.71



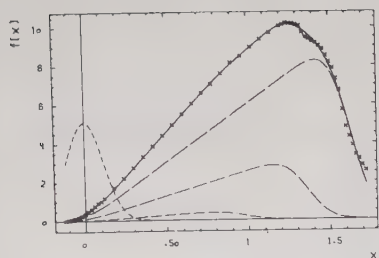
Zerreisskurve E X-1 5

Abb. 3.4.16.:



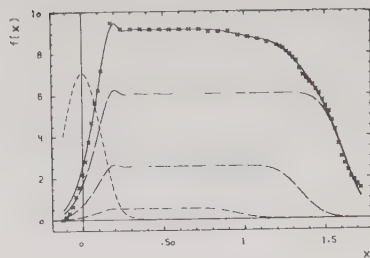
Zerreisskurve E X-1 5

13.11.71



Zerrelsskurve E X-2 8

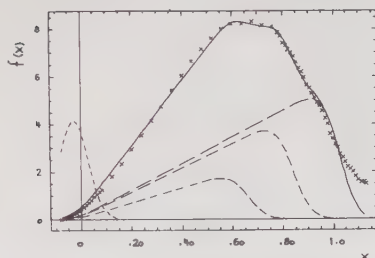
Abb. 3.4.17.:



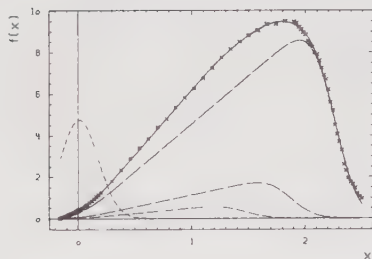
Zerrelsskurve E X-2 8

20.11.71

Abb. 3.4.18.:

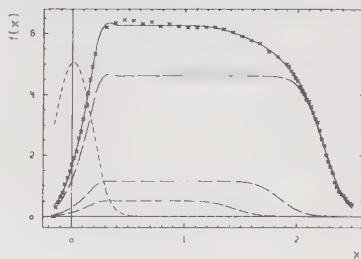


Zerrelsskurve E A 8



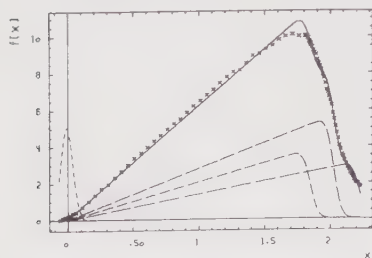
Zerrelsskurve E A 9 L

Abb. 3.4.19.:



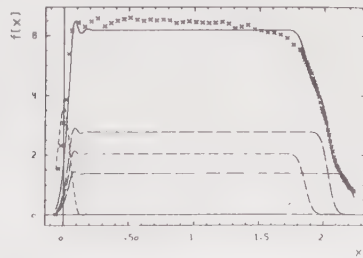
Zerrelsskurve E A 9 L

13.11.71



Zerrelsskurve E A 10

Abb. 3.4.20.:



Zerrelsskurve E A 10

20.11.71

Zu Kapitel 3.2., Seite 35

Im allgemeinen hat die Anfangsverteilung $G(x_G)$ eine gewisse Breite. Man kann sich nun vorstellen, daß diese Breite abnimmt, bis $G(x_G)$ eine Deltafunktion darstellt.

Das innere Integral der Gleichung (5) lautet dann:

$$\int_{x-x_N}^x (x - x_G) \cdot (x_{GO} - x_G) dx_G = (x - x_{GO}) \Big|_{x-x_N}^x \quad (A)$$

Die Abgrenzung des Existenzbereiches geschieht durch die Sprungfunktionen $D(x_{GO} - x)$ und $D(x - x_{GO} - x_N)$. Setzt man das Ergebnis von (A) in (5) ein, erhält man Gleichung (6).

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) H.Kossira Glastechnische Berichte 41 (1968)
151 - 165
- (2) A. Puck Kunststoffe 57 (1967) 284
- (3) A. Puck Kunststoffe 59 (1969) 780 - 787
- (4) R. Förster, W. Knappe
Vorabdruck von Kunststoffe 60 (1970)
zur 9. öffentlichen Jahrestagung
der AVK vom 6. bis 9.10.1970 in
Freudenstadt; 22, S. 1 - 7
- (5) D.M. Schuster Dissertation Cornell University 1967
- (6) W. Retting GIT 15 (1971) 210 - 218
- (7) A.R.T. De Silva Journal of the Mechanics and Physics
of Solids 16 (1968) 169 - 186
- (8) W.D. Bascom Society of the Plastics Industry,
Reinforced Plastics Com. Div., 25th
Annual Technical Conference, Feb.
1970, Sect. 13 - C, S. 1 - 12
- (9) J.O. Outwater, M.C. Murphy
wie oben, Sect. 16 - D, S. 1 - 8
- (10) G.W. Ehrenstein Dissertation TH Hannover 1967 oder
Kautschuk und Gummi, Kunststoffe
20 (1967) 719 - 728
- (11) H. Haferkamp Dissertation TH Hannover 1963
- (12) W. Beyer Glasfaserverstärkte Kunststoffe,
München 1959
- (13) P.H. Selden Glasfaserverstärkte Kunststoffe,
Springerverlag 1967

- (14) J. A. Burgman, E.M. Hunia
Glass Technology 11 (1970) 147 - 152
- (15) W.F. Thomas
Glass Technology 12 (1971) 42-44
- (16) H.J. Oel
Berichte der DKG 45 (1968) 305 - 309
- (17) N.M. Cameron
Dissertation University of Illinois 1965
- (18) H. Weisbart
Kunststoffe 56 (1966) 406 -408
- (19) W.H. Otto
Journal of the American Ceramic Society 38 (1955) 122 - 124
- (20) W.F. Thomas
Physics and Chemistry of Glasses 1 (1960) 4 - 18
- (21) M. Polanyi
Zeitschrift für technische Physik 6 (1925) 121 - 135
- (22) G.M. Bartenev
Journal of Non-Crystalline Solids 1 (1968) 69 - 90
- (23) L. Merker
Veröffentlichungen aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung Würzburg 22 (1962) 149 -169
- (24) J. Eggert
Lehrbuch der physikalischen Chemie Stuttgart 1968, S. 725 f
- (25) H. Löber
Sprechsaal 61 (1928) 160, 181
- (26) W.A. Weyl
Constitution of Glasses, Band II, New York, London, Sydney 1964, S. 714
- (27) H. Hasegawa
Glastechnische Berichte 36 (1963) 483 - 487
- (28) J. Löffler
Glastechnische Berichte 27 (1954) 381 - 392;

- (29) M. Zidan Rheologica Acta 8 (1969)
89 - 123
- (30) R. Brückner Veröffentlichungen aus dem Max-
Planck-Institut für Silikatforschung
Würzburg 26 (1966) 99 - 121
- (31) O.G. Fedoruk Tr. Gork. Politekh. Inst.
23 (1967) 24 - 27
- (32) A.G. Metcalfe, Mary E. Gulden, G.K. Schmitz
Glass Technology 12 (1971) 15 - 23
- (33) H.J. Oel Glastechnische Berichte
33 (1960) 219

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.J. Oel für die mir gegebene Möglichkeit das Thema zu bearbeiten. Ich bedanke mich für die richtungsweisenden Diskussionen.

Herrn Dr. G. Tomandl verdanke ich die Anregung sowie die entscheidende Unterstützung durch sein umfangreiches Rechenprogramm für einen Elektronenrechner zu dem Kapitel der Vielfaserprobe.

Den Mitarbeitern des Institutes danke ich für Unterstützungen bei den vielfältigen experimentellen Aufgaben.

LEBENS LAUF

Am 17. März 1943 wurde ich als zweites von drei Kindern des Dr.-Ing. Walter Neumann und seiner Frau Walburg, geborene Berndt, in Bonn geboren. Mit meiner Frau Marianne, geborene Goldmann, habe ich Zwillingssöhne.

1949 wurde ich in Beuel am Rhein eingeschult. Das zweite bis vierte Grundschuljahr verbrachte ich in Hundsorf bei Ransbach/Westerwald. Das Montabaurer Gymnasium besuchte ich einen Monat, um dann neun Jahre am Helmholtz-Gymnasium in Frankfurt a.M. bis zum Abitur im Winter 1962 zu bleiben.

Ich wählte das Gebiet der Steine und Erden als Studienfach. Dieses Studium absolvierte ich an der Bergakademie und späteren TH Clausthal von 1962 bis 1968. Darin eingebettet sind Praktikantenzeiten in sechs Firmen, sowie die Diplomandenzeit in Hannover, wo die Diplomarbeit extern angefertigt wurde.

1968 trat ich in das Institut für Werkstoffwissenschaften III an der Universität Erlangen-Nürnberg als wissenschaftlicher Mitarbeiter ein, wo ich heute als wissenschaftlicher Assistent angestellt bin.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990